

ALCINDA MARIA PIRES DE LIMA MIRANDA

**CONTRIBUIÇÃO DA ALTERAÇÃO DEUTÉRICA
PARA A GÉNESE DO DEPÓSITO DE CAULINO
DE S. VICENTE DE PEREIRA JUSÃ**

**DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DE AVEIRO**

1997

RESUMO

É um facto reconhecido que a alteração superficial, ainda que ligeira, pode provocar o desenvolvimento da caulinite num granito, ainda que por vezes de maneira acessória e mineralogicamente imperceptível.

No entanto, poderá um processo de alteração supergénica, por si só, ser responsável pela caulinização “económica” de uma rocha granitóide? Ser gerador de uma transformação tão completa de um importante volume rochoso e do *stockwork* quartzoso geralmente presente nos depósitos de caulino?

A propósito dos depósitos de caulino do SW de Inglaterra e da Bretanha, diversos autores (entre os quais Bristow, 1977) têm apresentado listas de argumentos *a priori* determinantes de uma origem supergénica ou hidrotermal. Todavia, os factos encarados podem normalmente encontrar justificação nas duas ópticas, e esses enunciados de argumentos sublinham sobretudo a ambiguidade dos critérios em que se apoiam os defensores de um modelo genético universal.

Só o estudo sistemático de todas as ocorrências espacialmente relacionadas com a caulinização, com particular ênfase para o estudo das inclusões fluidas do quartzo que se presume contemporâneo do processo, permitem afirmar um certo número de parâmetros postulando uma determinada origem, hidrotermal no caso que nos interessa.

Foi nesta base que partimos para o estudo do depósito de S. Vicente de Pereira Jusã, não pondo no entanto de parte, de modo nenhum, uma contribuição de origem supergénica para o desenvolvimento da caulinização, até porque estamos convictos de que a sobreposição de processos geneticamente diferentes não só é provável como necessária à formação de grandes depósitos, como é o caso deste.

O presente trabalho visou portanto abordar, de uma maneira tão precisa quanto possível, alguns tipos de alteração posmagmática tardia (deutéricos, s.l.) supostamente relacionados com a génese do caulino.

O estudo articulou-se de modo a caracterizar o ambiente de formação da caulinite, estabelecendo as condições e processos que a favoreceram, confrontando os resultados obtidos com outros publicados sobre o mesmo assunto.

Concluimos que a caulinitização se originou à custa de uma componente hidrotermal importante, com um desenvolvimento a cerca de 200° C, sob baixa pressão, num meio pouco salino. Precedendo ou acompanhando este processo, actuaram outros processos tipicamente hidrotermais como a graisenização, a silicificação e a turmalinização. A caulinite formada neste ambiente é estruturalmente bem ordenada.

Um outro tipo de caulinite, mal cristalizada e associada à halosite, foi também encontrado, correspondendo a uma reactivação tardia do processo, sob condições de meteorização, que se tem vindo a desenvolver, pondo assim em evidência o carácter poligénico do depósito de caulino de S. Vicente de Pereira Jusã.

ABSTRACT

It is well established that even the slight alteration of a granitic rock can produce kaolinite although sometimes in discrete amounts.

Nevertheless, could a supergenic alteration process on its own be responsible for the “economic” kaolinization of a granitoid rock? Generate a transformation so complete of an important rocky volume and of the quartzose stockwork usually present in kaolin deposits?

On account of SW England and Brittany kaolin deposits, several authors (Bristow, 1977, amongst them) have presented argument lists determinatives “a priori” of a supergenic or hydrothermal origin. However, looking at the facts we can find reason in both theories, and these statements of arguments underline above all the ambiguity of principles upon which the defenders of a universal genetic model support themselves.

Only the continuous study of the facts spacially related to the kaolinization, with special reference to the study of the quartz fluid inclusions which we suppose being contemporaneous of the process, allow the establishment of a number of parameters confirming a certain origin, hydrothermal in the case of the kaolin deposit of S. Vicente de Pereira Jusã. It was based on this that we studied this deposit.

However, we not leave out the possibility of a supergenic contribution for the kaolinization development, even because we are convinced that the addition of genetically different processes is not only likely to happen but necessary to the formation of large deposits like this one.

This work aimed at approach, as correctly as possible, some types of late posmagmatic alterations (deuteric, s.l.) probably related with the kaolin genesis.

The study was systematized in a way to point out the environment of the kaolinite formation, establishing conditions and processes that helped the kaolinite growth, comparing the results achieved with others published on the subject.

We come to the conclusion that the kaolinization started with an important hydrothermal component, developed at about 200°C, under low pressure, in a poor saline environment.

Preceding or following this process, other processes typically hydrothermal, such as greisenization, tourmalinization and silicification, took place. The kaolinite which is then formed appears as structurally well ordered^F crystals.

Another type of kaolinite, poorly ordered, associated to halloysite, was also found, corresponding to a late reactivation of the process, under weathering conditions, that has been developing, showing clearly the polygenic characteristics of the S. Vicente de Pereira Jusã kaolin deposit.

ÍNDICE GERAL

INTRODUÇÃO	1
. Trabalhos prévios	5
. Objectivos do trabalho	8
1. CONCEITOS GENÉTICOS	9
1.1. Importância das diferentes fases minerais.....	16
2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO-TECTÓNICO DO DEPÓSITO	18
2.1. Enquadramento geográfico	19
2.2. Enquadramento geológico-tectónico	19
3. CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DO DEPÓSITO	26
3.1. Fracturação	36
3.1.1. Introdução	36
3.1.2. Estruturas regionais	36
3.1.3. Análise dos dados	37
3.1.4. Discussão	43
4. AMOSTRAGEM - MÉTODOS E CARACTERÍSTICAS	44
4.1. Recolha das amostras	45
4.2. Características gerais das amostras	48
4.3. Tratamento preliminar das amostras.....	48
5. TÉCNICAS LABORATORIAIS DE ANÁLISE	52
5.1. Análise mineralógica	53
5.1.1. Microscopia óptica	53
5.1.2. Difracção de raios-x.....	54
5.1.2.1. Preparação dos espécimes	55
5.1.2.2. Diferenciação entre caulinite e haloisite	56
5.1.2.3. Avaliação da cristalinidade da caulinite	58

5.1.3. Microscopia electrónica de transmissão (MET)	60
5.1.3.1. Princípios da técnica e seu uso no estudo dos minerais argilosos	60
5.1.3.2. Preparação dos espécimes	61
5.1.3.3. Identificação e caracterização dos minerais.....	62
5.2. Análise química	63
5.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios x.....	63
5.2.1.1. Princípios da técnica	63
5.2.1.2. Preparação das amostras	64
5.2.2. Fotometria de chama.....	66
5.2.2.1. Princípios da técnica	66
5.2.2.2. Preparação da solução	66
5.2.3. Perda ao rubro	67
5.2.4. Método dos eléctrodos selectivos	67
5.2.4.1. Preparação da solução	67
5.2.4.2. Determinação do flúor.....	68
5.2.4.3. Preparação dos padrões.....	69
5.2.5. Espectrofotometria de plasma acoplado induzido (ICP).....	69
5.2.5.1. Preparação de espécimes	72
5.2.6. Espectrofotometria de absorção atómica	73
5.2.6.1. Preparação das amostras.....	75
5.2.6.2. Gama de padrões	75
5.3. Estudo de inclusões fluidas.....	76
5.3.1. Significado geológico das inclusões	76
5.3.2. Ocorrência	76
5.3.3. Classificação paragenética	77
5.3.4. Variações nos componentes	78
5.3.5. Preparação do material de estudo	78
5.3.6. Estudo petrográfico.....	79
5.3.7. Análise termométrica	80
6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	83
6.1. Os minerais argilosos	84
6.1.1. Selecção das amostras.....	85

6.1.2. Caracterização por difracção de raios-x.....	85
6.1.2.1. Identificação dos minerais	86
6.1.2.2. Avaliação do grau de cristalinidade da caulinite.....	90
6.1.3. Microscopia electrónica de transmissão (MET).....	92
6.1.4. Análise química	93
6.2. As micas	95
6.2.1. Selecção das amostras.....	96
6.2.2. Quimismo geral, classes e politipos	96
6.2.3. Caracterização estrutural por difracção de raios-x	97
6.2.4. Análise química	99
6.2.4.1. As substituições isomórficas	100
6.2.4.2. Resultados da análise.....	100
6.3. Os feldspatos	105
6.3.1. Selecção das amostras.....	106
6.3.2. Caracterização estrutural por difracção de raios-x	107
6.3.3. Análise química	108
6.3.4. Estudo petrográfico.....	109
6.4. A turmalina	110
6.4.1. Ocorrências no depósito	110
6.4.2. Análise por difracção de raios-x	110
6.4.3. Análise química	111
6.5. O quartzo	113
6.5.1. Ocorrências no depósito em estudo.....	113
6.5.2. Selecção das amostras.....	115
6.5.3. Análise por difracção de raios-x	117
6.5.4. Estudo petrográfico.....	118
6.5.5. Microtermometria de inclusões fluidas.....	123
6.5.5.1. Selecção das amostras.....	123
6.5.5.2. Características das inclusões	125
6.5.5.3. Resultados da microtermometria	128
6.5.5.4. Características físicas dos fluidos.....	133

6.6.Rochas totais	138
6.6.1.Selecção das amostras.....	139
6.6.2. Resultados da análise química	139
 7. DISCUSSÃO GLOBAL DOS PROCESSOS E PRODUTOS DE ALTERAÇÃO.....	 141
7.1.Graisenização	142
7.2.Caulinização	146
7.2.2.Origem hidrotermal.....	146
7.2.3.Origem supergénica	150
 8. CONCLUSÕES	 152
 BIBLIOGRAFIA.....	 156

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Localização dos depósitos de caulino portugueses	2
Figura 2 - Enquadramento geológico dos depósitos residuais de caulino nacionais (segundo Barbosa, 1988).....	4
Figura 3- Situação geográfica do depósito de caulino de S. Vicente Pereira	19
Figura 4 - Enquadramento tectónico da Zona de Ossa Morena	21
Figura 5 - Enquadramento geológico da área em estudo - extraído da Carta Geológica de Portugal, 1:500000, 1992.	22
Figura 6 - Cartografia Geológica do sector Espinho - Albergaria-a-Velha (Zona de Ossa Morena).	23
Figura 7 - Cartografia Estrutural do domínio de cisalhamento na Faixa Porto - Albergaria - a - Velha.	24
Figura 8 - Sector Norte: Representação esquemática de uma zona de alteração.....	31
Figura 9 - Sector Norte: Representação esquemática da alternância de diferentes fácies, observada ao longo de uma bancada.	32
Figura 10 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes às fracturas preenchidas por material argiloso.	38
Figura 11 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes às fracturas preenchidas por quartzo.	39
Figura 12 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes às fracturas preenchidas por turmalina.	40
Figura 13 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes a outras ocorrências cartografadas.	41
Figura 14 - Diagrama de pólos dos planos referente à totalidade das mediações efectuadas.	42
Figura 15 - Sector Norte - Representação esquemática de um dos locais de amostragem.	45
Figura 16 - Sector Sul - Representação esquemática de um dos locais de amostragem.	46
Figura 17 - Fluxograma representando a metodologia utilizada para a preparação e caracterização das amostras.....	51
Figura 18 - Representação esquemática da determinação do índice de Hinckley (Brindley e Brown, 1980).	59
Figura 19 - Representação esquemática do funcionamento do gerador de plasma usado no ensaio ICP.	70

Figura 20 - Representação esquemática do sistema óptico sequencial (monocromador de alta resolução).	71
Figura 21 - Representação esquemática de um Espectofotômetro de absorção atômica.	74
Figura 22 - Distribuição idealizada de inclusões fluidas P, S e PS, no quartzo, numa secção paralela ao eixo - c (Shepherd e al., 1985).....	78
Figura 23 - Esquema de classificação de inclusões fluidas em minerais, baseado nas fases observadas à temperatura ambiente (segundo Shepherd, 1985)	79
Figura 24 - Sistema NaCl - H ₂ O.....	81
Figura 25 - Perfil de DRX correspondente à fracção < 2µm extraída do migmatito argilizado. Verifica-se uma mistura de duas fases: caulinite e haloisite - 7 Å.....	87
Figura 26 - Secções correspondentes dos perfis de DRX de espécimes não orientados. O aumento gradual da reflexão (020) representa a transição de caulinite para haloisite - 7Å.	88
Figura 27- Imagem obtida por MET numa amostra do caulino de S. Vicente de Pereira.....	93
Figura 28 - Secções correspondentes dos perfis de DRX das amostras analisadas, para identificação do politipo.....	98
Figura 29 - Espectro de DRX do feldspato analisado, mostrando as reflexões características do feldspato potássico.	108
Figura 30 - Relações de estabilidade dos minerais do grupo da sílica (segundo Fenner, 1913).	117
Figura 31 - Diagrama de pressão - temperatura para o SiO ₂ (segundo Tuttle, O.F. e Bowen, N.L., 1958).	118
Figura 32 - Morfologia das inclusões bifásicas presentes nas amostras de quartzo de referências Q1 (a), Q2(b) e Q3(c).....	126
Figura 33 - Histogramas dos pontos de fusão do gelo (a) e das temperaturas de homogeneização (b), das três amostras de veios de quartzo do depósito de S.Vicente de Pereira (Q1, Q2 e Q3).....	131
Figura 34 - Relações entre as temperaturas de homogeneização e as salinidades das inclusões fluidas dos quartzos Q1(a), Q2(b) e Q3(c).	132
Figura 35 - Relações entre as temperaturas de homogeneização e as salinidades das inclusões das amostras Q1, Q2 e Q3.....	133
Figura 36 - Diagramas PVT fornecendo as isócoras (curvas de igual densidade) dos fluidos presentes nas amostras dos veios de quartzo, que ocorrem no depósito de caulino de S. Vicente Pereira - Q1 (a), Q2 (b) e Q3 (c).	134
Figura 37 - Diagrama de equilíbrio do sistema ASH (RB88 database; Bucher e Frey, 1994).....	137

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Sector Norte: Aspecto geral da exploração do caulino em degraus. Ao cimo avista-se um dos locais de armazenamento do caulino.....	27
Fotografia 2 - Sector Sul. As bancadas já exploradas adquirem facilmente uma crosta de alteração de cor mais escura. A zona de cor mais acastanhada, na parte central da fotografia, corresponde a uma fácies de litologia mais xistosa.....	28
Fotografia 3 - Sector Norte: Zona de contacto entre o migmatito alterado e o micaxisto. Também aqui se observa o pintalgado característico da alteração de granadas.....	29
Fotografia 4 - Sector Norte: Veio de quartzo envolto por micropegmatito, cortando o migmatito de fácies grosseira.	29
Fotografia 5 - <i>Greisen</i> espacialmente associado a um veio de quartzo.	30
Fotografia 6 - Sector Sul: Aspecto do cortejo filoneano no seio do material caulinizado.	33
Fotografia 7 - Sector Sul: Migmatito completamente argilizado. À esquerda, um veio turmalínico alterado.....	33
Fotografia 8 - Fácies enriquecida em micas amarelas.	34
Fotografia 9 - Sector Sul: Contacto em cunha entre o micaxisto regional e a rocha caulinizada, preenchido por um veio de quartzo e turmalina.	35
Fotografia 10 - Sector Sul: Este aspecto pintalgado de óxidos de ferro indica a presença de granadas alteradas. Se retirados e observados atentamente, estes agregados evidenciam ainda a forma dos cristais do mineral original.....	35
Fotografia 11 - Micaxisto regional, à direita, cuja textura apresenta um aspecto gnáissico, revelado pela orientação dos minerais.	46
Fotografia 12 - Associação mineralógica do tipo <i>greisen</i> , com quartzo-moscovite-turmalina. As micas, de cor amarela, são por vezes muito finas, distinguindo-se só pelo brilho intenso.	47
Fotografia 13 - Veios preenchidos por material argiloso muito fino, rico em haloisite, atravessando o migmatito argilizado. Aos minerais argilosos associam-se por vezes os óxidos e hidróxidos de ferro, responsáveis pela cor amarela-acastanhada.....	47
Fotografia 14 - Fragmento de quartzo recolhido no veio mais espesso do sector norte - Q2 (x1). O aspecto ligeiramente fumado é bem visível.	115
Fotografia 15 - Fragmento do quartzo recolhido num veio do sector sul - Q3 (x1).	116

Fotografia 16 - Quartzo de um veio de pequena espessura, associado a turmalina, recolhido no sector norte do depósito (Q1); ampliação x100.	120
Fotografia 17 - Quartzo de um veio com cerca de 10 cm de espessura, recolhido no sector norte do depósito (Q2); ampliação x100.	121
Fotografia 18 - Outro aspecto da textura do mesmo quartzo. O material microcristalino apresenta-se orientado; ampliação x40.	122
Fotografia 19 - Quartzo de um veio com cerca de 10 cm de espessura que atravessa uma zona muito argilizada - sector sul. É visível o aspecto empoeirado dado pelo grande número de inclusões; nicóis cruzados; ampliação x100.	124
Fotografia 20 - O mesmo quartzo, observado numa secção perpendicular à anterior. À direita, é visível o alinhamento das inclusões seguindo microfracturas; ampliação x100.	124
Fotografia 21 - Aspectos da morfologia das inclusões fluidas observadas na amostra Q1.	126
Fotografia 22 - Aspectos da morfologia das inclusões fluidas observadas na amostra Q2.	127
Fotografia 23 - Aspectos da morfologia das inclusões fluidas observadas na amostra Q3.	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tempos de sedimentação para partículas de caulinite com diâmetro esférico equivalente a 2 µm, em função das temperaturas mais comuns nos laboratórios.	50
Tabela 2 - Classificação da caulinite quanto ao grau de cristalinidade, em função do índice de Hinckley (segundo Hinckley, 1963).....	59
Tabela 3 - Classificação da caulinite quanto ao grau de cristalinidade, com base no índice de triclinicidade (segundo Gomes, 1979).	60
Tabela 4 - Valores do índice de Hinckley (ICH) e do índice (131) ↔ (131) (IT), para as caulinites presentes nas fracções inferiores a 2µm das amostras A1 a A8.....	92
Tabela 5 - Composição química das fracções < 2µm, em % de óxidos, de amostras do depósito de caulino de São Vicente Pereira, correspondentes a caulinite (A6, A7 e A8), haloisite - 7 Å (A1 e A2), e misturas das duas espécies minerais (A3, A4 e A5).	94
Tabela 6 - Fórmulas estruturais calculadas na base de 14 oxigénios por célula unitária.	95
Tabela 7 - Espaçamentos inter - planos estruturais diagnósticos da estrutura 2M ₁ das micas moscovíticas.....	99
Tabela 8 - Resultados da análise química nas micas (teores em % de óxidos).	101
Tabela 9 - Teores de flúor e boro nas micas, em ppm.....	101
Tabela 10 - Percentagem molar de paragonite e percentagem molar de fengite nas micas analisadas.	102
Tabela 11 - Razões Si:Al nas micas analisadas, tendo em vista a distinção das fengites.	102
Tabela 12 - Resultados da análise química do feldspato da facies pegmatítica (teores em % de óxidos).	108
Tabela 13 - Análise química, em percentagem de óxidos, da turmalina que ocorre associada aos veios de quartzo.	111
Tabela 14 - Resultados dos ensaios microtermométricos efectuados sobre as inclusões fluidas das amostras Q1, Q2 e Q3.....	130
Tabela 15 - Características físicas médias dos fluidos das diferentes amostras de quartzo.	136
Tabela 16 - Resultados da análise química de elementos maiores efectuada sobre rocha total, variando no grau de alteração.	139
Tabela 17 - Resultados da análise química de elementos traço (em ppm) correspondentes a rocha total.	140

INTRODUÇÃO

Em Portugal ocorrem vários depósitos de caulino, de ambos os tipos, residual e sedimentar, localizados particularmente na zona marginal noroeste do Maciço Hespérico. Na figura 1 está representado um mapa, onde se encontram assinalados os mais importantes depósitos de caulino portugueses.

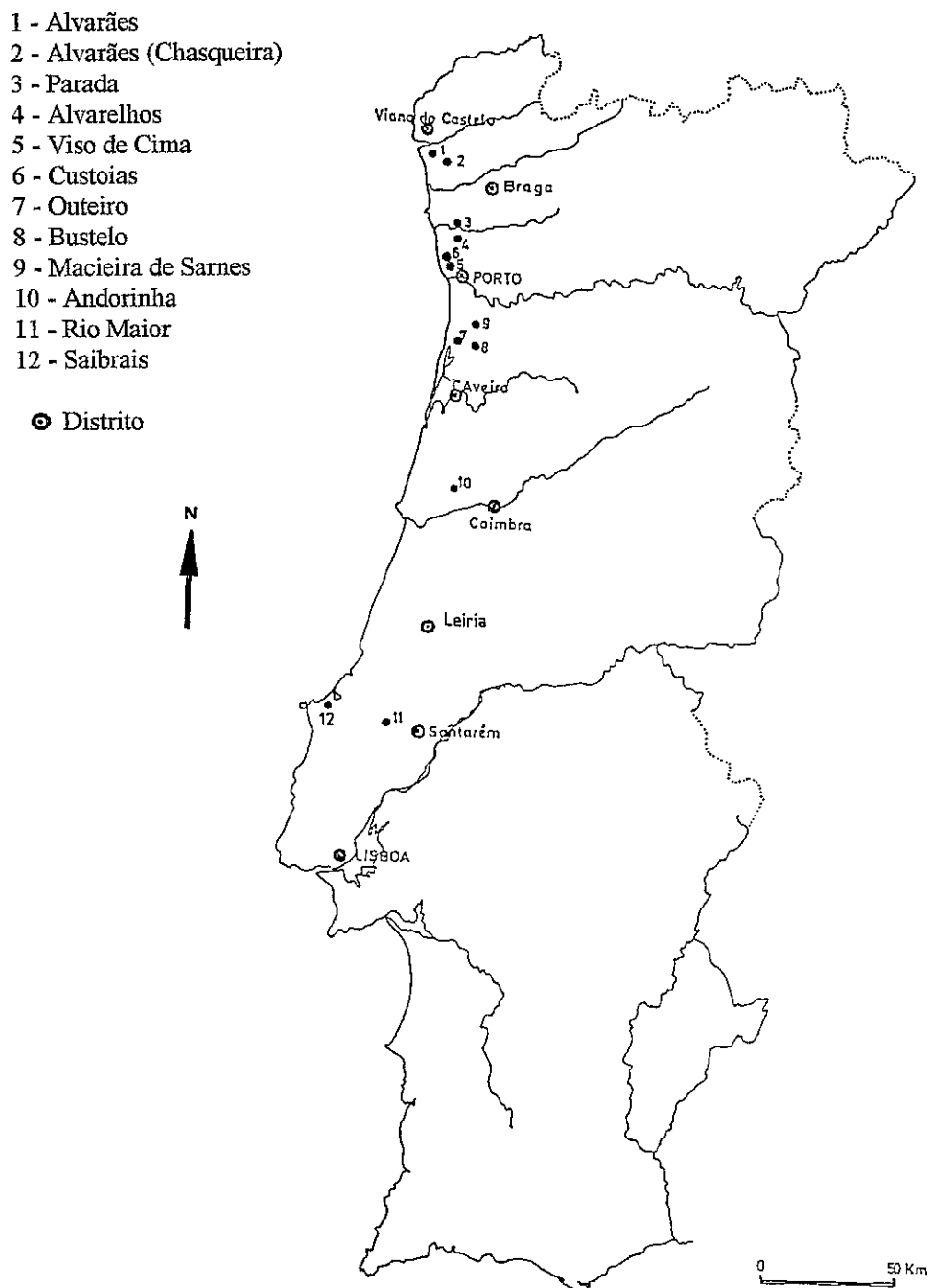


Figura 1 - Localização dos depósitos de caulino portugueses.

A maior parte destes depósitos localiza-se nos distritos de Viana do Castelo, Braga, Porto e Aveiro. Apenas três depósitos, todos do tipo sedimentar, estão localizados nos distritos de Coimbra, Leiria e Santarém.

Os caulinos formam-se à custa de rochas ricas em feldspato e mica, normalmente ricas em SiO_2 e Al_2O_3 , por acção de dois processos principais, que podem actuar conjunta ou isoladamente: acção supergénica, ou meteórica, e acção hidrotermal, ou deutérica.

De uma maneira simplista, os minerais primários referidos sofrem hidrólise, o que conduz à formação de minerais secundários.

Assim, os depósitos de caulino residual, em Portugal ocorrem relacionados com alteração de granitos, gnaisses e migmatitos, ou de rochas afins, em regiões tectonicamente muito fracturadas e cisalhadas, cobertas por vezes por depósitos plio-plistocénicos, onde se instala a cobertura vegetal e se desenvolvem solos, factores estes que favorecem o desenvolvimento da caulinização (figura 2). Esta assume formas bastante irregulares e segue, normalmente, orientações concordantes com a foliação regional hercínica, N30-40W, ou com direcções de fractura N40-60E e, acompanha intrusões filoneanas quartzosas pegmatíticas e/ou mesmo do tipo “stockwork”, em alguns locais (Barbosa, 1988).

Os depósitos de caulino sedimentar portugueses resultam da erosão, transporte e deposição de produtos oriundos dos depósitos residuais. Por isso se designam caulinos redepositados. A redeposição ocorre em bacias sedimentares de origem topográfica, situadas nas proximidades dos caulinos residuais, ou em terraços fluviais, uma vez que são os cursos fluviais os transportadores dos sedimentos caulíniferos.

A caulinite, mineral essencial do caulino, possui características cristaloquímicas distintas consoante faz parte de caulinos residuais ou de caulinos sedimentares.

Associada à caulinite, alguns caulinos, residuais ou sedimentares, contêm halosite. É o que sucede com o caulino residual de S. Vicente de Pereira Jusã, no qual a fracção argilosa contém por vezes teores apreciáveis deste mineral.

Através da mineralogia da fracção argilosa das rochas ou dos sedimentos, pode caracterizar-se o ambiente de formação e de depósito, se for possível identificar certos parâmetros relevantes, estabelecer entre eles as relações convenientes e descobrir o seu significado.

É nesta “metodologia” que deve apoiar-se um trabalho que tenha em vista o estudo da génese de um depósito, como é o caso deste.

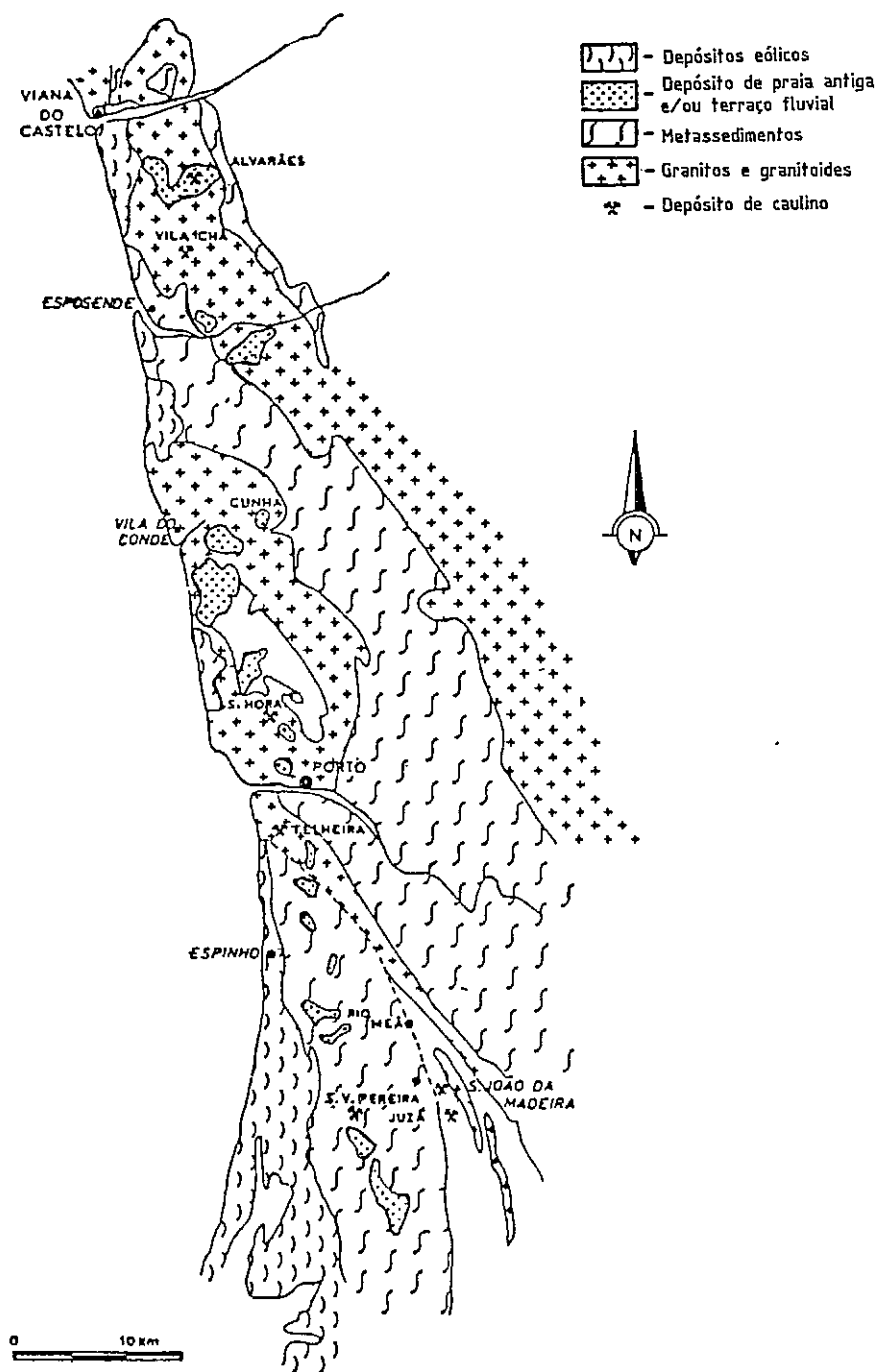


Figura 2 - Enquadramento geológico dos depósitos residuais de caulino nacionais (segundo Barbosa, 1988).

O depósito de caulino escolhido para aí desenvolvermos o nosso estudo, foi o depósito de S. Vicente de Pereira Jusã. Este depósito é bem conhecido e encontra-se ainda activo, embora esteja há muitíssimos anos em exploração.

A Fábrica de Porcelanas da Vista Alegre, extrai o caulino de S. Vicente de Pereira Jusã há mais de 150 anos, o qual utiliza no fabrico das suas famosas porcelanas, lotado com outros caulinos, importados, e juntamente com outras matérias primas minerais, como o quartzo e o feldspato potássico.

O facto de terem sido reconhecidos neste depósito indícios de alteração deutérica, expressos por graisenização e turmalinização, associados à caulinização, bem como a sua proximidade em relação a Aveiro, foram os principais factores que influenciaram a nossa escolha.

. Trabalhos prévios

A mais antiga publicação que se refere às argilas portuguesas tem mais de um século e o seu autor foi Fonseca Monteiro (1890).

Porém, só nove anos mais tarde foi publicado, por Charles Lepierre, o primeiro trabalho com análises sobre amostras nacionais, uma vez que no primeiro eram definidos grupos baseados em exemplares estrangeiros, nos quais foram então incluídos os depósitos de argila portuguesas.

Em 1914 Sousa Brandão publicou um trabalho onde se referia à génese do depósito de caulino de S. Vicente de Pereira - Ovar. Segundo o autor, esta formação proveio de intrusões eruptivas, entre as quais abundavam os pegmatitos. Como agentes de caulinização considerou as águas de infiltração carregadas de anidrido carbónico.

Em 1923 iniciaram-se os trabalhos necessários ao reconhecimento mineiro da formação caulinífera da Senhora da Hora (Matosinhos), dos quais teve particular importância o estudo do inglês Jos M. Coon, sobretudo pela identidade genética que, em sua opinião, esta formação apresentava em relação às formações cauliníferas de Devon e Cornwall.

Até 1944 deram à estampa vários trabalhos, onde se citava a presença ou exploração de argilas e caulinos mas, a maioria dos ensaios, quando os havia, era feita apenas com a finalidade do aproveitamento dos materiais na indústria cerâmica ou na agronomia.

Judite Pereira (1944) publica então os resultados de uma investigação que incidiu sobre várias formações argilosas, onde se incluíam caulinos, tendo realizado sobre as respectivas amostras análises mecânicas, químicas e ópticas, que permitiram a identificação de caulinite e haloisite. A autora menciona como processo de génese da caulinite a alteração superficial, enquanto que para a origem da haloisite várias hipóteses são apontadas, desde a meteorização à acção hidrotermal.

Cotelo Neiva e Castro (1950) descrevem o granito de S. Gens e o granito profundamente alterado (caulinizado) da Senhora da Hora, ao qual o primeiro passa lateralmente. Na opinião dos autores, a caulinização é de natureza supergénica, processando-se através de uma evolução geoquímica do granito.

Porém, Sampaio (1969) volta a abordar a génese dos caulinos da Senhora da Hora e do ponto de vista genético, este autor diz-se convicto da origem hidrotermal da caulinização, devido à presença quase permanente de filões pegmatíticos em locais onde o granito está mais caulinizado. Todavia, não exclui a hipótese de que a caulinização, uma vez iniciada, tenha continuado devido a acções supergénicas, provocadas pela infiltração e circulação de águas superficiais.

Também Lapa (1969), relativamente ao caulino da Telheira (Vila Nova de Gaia), considera a granitização (de idade hercínica, provavelmente pós-estefaniana) como ponto de partida para a meteorização responsável pela caulinização da rocha.

A existência conjunta de uma meteorização supergénica, facilitada pela cobertura do granito por depósitos de praias antigas, e de uma alteração hipogénica de natureza hidrotermal, é referida como tendo facilitado a caulinização.

Serrano (1973), põe em evidência o “carácter supergénico da alteração” no depósito de caulino de Alvarães, com base em correlações de natureza geoquímica.

Posteriormente, Bernardo Barbosa (1988) num artigo intitulado “Origem e idade

dos caulinos portugueses em granitos”, descreve sumariamente vários depósitos portugueses de caulino, entre os quais os de S. Vicente de Pereira e Macieira de Sarnes, e analisa e discute alguns aspectos da caulinização.

O autor acredita que a caulinização dos depósitos estudados se originou por acção de águas superficiais lexivantes que perculam em profundidade através de zonas de maior fragilidade estrutural.

No entanto, relativamente aos caulinos de S. João da Madeira - Oliveira de Azeméis, o autor refere “o peso das ocorrências filoneanas associadas aos caulinos, da faixa de Macieira de Sarnes - Pindelo, em favor do hidrotermalismo”.

Gomes e al. (1990), consideram a caulinização no depósito de Viso de Cima (Porto) como resultado da conjunção de ambos os processos - pneumatolítico/hidrotermal e alteração supergénica, sendo o primeiro um pré-requisito para a acção do segundo. Os autores assumem que o mesmo se terá passado noutros depósitos de caulino do tipo residual, como é o caso do depósito de caulino de S. Vicente de Pereira Jusã.

Como argumento favorável ao pneumatolismo/hidrotermalismo apontam a graisenização e a turmalinização, que ocorrem associadas a fracturas preenchidas por veios de quartzo ou veios de quartzo - feldspato - micas.

Duas hipóteses têm sido portanto apontadas para a génese dos depósitos de caulino - a alteração supergénica e a alteração pneumatolítica/hidrotermal; mais ou menos ênfase tem sido atribuída quer a uma quer a outra.

Mas, se há casos em que apenas a primeira é aceite, outros há em que as opiniões se dividem entre as duas correntes. Muitos autores admitem ainda a hipótese de ambos os tipos de alteração estarem presentes, mas mesmo aqui persiste a dúvida quanto à predominância de um ou outro tipo.

Ainda que nos trabalhos anteriormente referidos se ponha em evidência o carácter hidrotermal ou poligénico de alguns caulinos residuais, faltam quase sempre índices de carácter físico-químico e/ou correlações que sustentem a hipótese da contribuição hidrotermal.

É sobre esta matéria que o presente trabalho pretende dar algum contributo.

. Objectivos do trabalho

O objectivo do presente trabalho é contribuir para um conhecimento mais aprofundado de um depósito de caulino residual - o depósito de S. Vicente de Pereira Jusã, a partir do estabelecimento de índices de alteração deutérica/supergénica, marcados nos minerais primários/secundários por acção de soluções aquosas ascendentes ou descendentes e, que reforcem ou refutem a hipótese da contribuição pneumatolítica/hidrotermal no desenvolvimento da caulinização.

Sempre que possível os resultados são relacionadas com o “background” geológico, pois a alteração argílica esteve sujeita a factores de controle, que estão necessariamente relacionados com a evolução geológico-tectónica das zonas em estudo.

Esta situação é particularmente importante no que diz respeito ao depósito de S. Vicente de Pereira, devido à evolução complexa do domínio de cisalhamento Porto-Tomar, que provocou a translacção para Norte de uma estreita faixa pertencente à Zona de Ossa Morena, onde aquele depósito se situa.

Capítulo 1

CONCEITOS GENÉTICOS

O estudo de fenómenos deutéricos aparece-nos como um assunto muito vasto e assim, numa primeira abordagem coloca-se o problema de uma clara definição de terminologia.

Segundo Sederholm (1926) a evolução deutérica, ou autometamórfica, designa “as mudanças sofridas pelos minerais de um granito e provocadas por esse mesmo granito, enquanto a sua implantação não está completa”. Esta definição surge-nos relativamente restrita, uma vez que só engloba fenómenos muito precoces, contemporâneos da implantação, e por isso essencialmente dependentes da composição do magma e das condições de cristalização. Há ainda a considerar o facto dos diferentes parâmetros de alteração estarem estritamente ligados, o que faz com que seja frequentemente delicado discernir entre aquilo que faz parte do domínio estritamente magmático e o que diz respeito aos estados posmagmáticos precoces.

Nesta perspectiva o sentido dado ao termo deutérico tem vindo a desenvolver-se consideravelmente. Numerosos petrógrafos descreveram transformações e reacções interminerais que classificaram de deutéricas e Stemprok (1974) engloba indiferentemente sob a designação geral de deutérico ou de posmagmático, o conjunto do ciclo evolutivo que afecta os termos intrusivos de Erzgebirge (Cornwall), factos que levaram à rejeição de uma definição restrita do termo deutérico.

Tornava-se portanto desejável que a definição adquirisse um significado alargado, abarcando o conjunto de fenómenos outrora descritos como autometamórficos, pneumatolíticos e hidrotermais. Com efeito, parece não haver limites estritos entre as diferentes etapas da evolução de uma massa granitóide, desde a cristalização puramente magmática até ao estado de alteração meteórica. Assiste-se sim, a uma sucessão contínua de reacções entre fases minerais, existentes sob condições termodinâmicas quase pontuais, que se vão modificando ao longo da história do corpo rochoso. Estas reacções são muito frequentemente interdependentes e uma fase fluida, qualquer que seja a sua origem, serve de intermediária entre os “stocks” químicos que são os minerais (Charoy, 1979).

Assim, a evolução deutérica, s. l., pode considerar-se, embora com um certo exagero, como uma sucessão de equilíbrios transitórios entre constituintes químicos com comportamentos diferentes, enquanto o termo deutérico, adjectivo frequentemente

associado à alteração, designa um conjunto de fenómenos abrangendo um vasto domínio de pressões e temperaturas. Foi este o significado com que o utilizamos.

Ainda assim, foram também usados os termos hidrotermal (s.s.) e pneumatolítico-hidrotermal, que necessitam de ser explicitados. A terminologia que diz respeito aos dois termos é muito antiga e assenta sobre a noção de fenómeno crítico. A distinção entre pneumatolítico e hidrotermal fundamenta-se nas características do ponto crítico de uma solução aquosa pura (Routhier, 1963).

O exame das inclusões fluidas (em particular o seu tipo de homogeneização) pareceu, de início, corroborar para o fundamento desta distinção: a homogeneização em fase aquosa caracterizaria o estado pneumatolítico (760 - 400° C), domínio das altas temperaturas, pressões baixas e altas concentrações em voláteis; a homogeneização em fase líquida corresponderia a um carácter hidrotermal do sistema fluido (420 - 200°C) e a soluções aquosas diluídas (Bazarov e al., 1971; Dmitriyev, 1971; Zakharchenko, 1971).

No entanto, a utilização cada vez mais frequente das inclusões fluidas, na qualidade de elementos representativos da solução mineralizante ou de alteração, tornou no mínimo inadequada uma tal distinção. O uso dessa terminologia não tem outra função senão a de sublinhar um *a priori* genético: mais quente ou mais frio, sem que possam realmente ser quantificadas as condições de deposição (Charoy, 1979).

Este mesmo autor sublinha que, do mesmo modo que uma definição muito restrita do termo deutérico deve ser rejeitada, também uma problemática atribuição pneumatolítica a um fenómeno de evolução posmagmático, faz pouco sentido.

Nesta perspectiva usamos, embora raras vezes, a nomenclatura pneumatolítico/hidrotermal, mas não o termo pneumatolítico (s.s.).

O vocábulo hidrotermal tem também evoluído ao longo dos tempos.

Burnham (1967), sob o título “hydrothermal fluids at the magmatic stage”, retoma a definição do termo hidrotermal como “um termo aplicado às emanções magmáticas quentes ou aquecidas, ricas em água, para o processo com o qual estão relacionadas, bem como às rochas, depósitos minerais, produtos de alteração e nascentes produzidas por

aquelas emanções”, para referir de seguida o alargamento do seu significado. A definição passou a considerar os fluidos aquosos quentes, quaisquer que sejam as suas origens.

Esta mudança no significado do termo está patente na definição apresentada por Pirajno (1992), segundo a qual a alteração hidrotermal é um processo complexo que envolve mudanças mineralógicas, químicas e texturais, resultantes da interacção de fluidos aquosos quentes, com as rochas através das quais passam, sob condições físico-químicas em evolução.

Essencialmente, os fluidos hidrotermais atacam quimicamente os minerais constituintes das rochas, os quais tendem ao reequilíbrio formando novas fases, que estão em equilíbrio com as novas condições entretanto geradas.

Trata-se de uma forma de metassomatismo, uma vez que há troca de componentes químicos entre os fluidos e as rochas.

O termo “metassomatismo do ião H^+ ” é também usado no decorrer do trabalho, correspondendo à definição de hidrólise no contexto dos processos de alteração hidrotermal ou deutérica.

Fazendo ainda parte do mesmo vocabulário com significado genético, aparece-nos o termo *greisen*.

Este vocábulo deve a sua origem a um velho termo mineiro de Cornish (Cornwall), que se refere a uma associação de granulometria grosseira de quartzo-moscovite, acompanhada de quantidades variáveis de topázio, turmalina, fluorite e mineralizações diversas, mas cujo significado, puramente descritivo e usado em prospecção, tem vindo a ser alargado.

Aubert (1969) dá a seguinte definição, citando Grigor’ev (1953): “designa-se *greisen*, uma rocha metassomática constituída principalmente por quartzo e mica e, mais raramente por turmalina, topázio e fluorite. Um *greisen* forma-se nas cúpulas das intrusões graníticas, a partir dos seus derivados filoneanos, das efusões ácidas e das rochas sedimentares metamorfizadas, sob a influência de soluções posmagmáticas de temperatura elevada”.

Para Korzhinskiy (1964), a graisenização é um exemplo típico da lexiviação marginal dos granitos mais ácidos, a temperaturas médias.

Scherba (1970), na sua monografia sobre *greisens*, define-os como sendo “rochas metassomáticas, que têm como composição essencial quartzo e mica, muitas vezes com topázio, fluorite, turmalina, apatite e mineralizações, formadas à custa de granitos ou de outras rochas pela acção de soluções pneumatolíticas-hidrotermais de alta temperatura, ricas em F, Cl e H₂O; os magmas graníticos ou afins estão na origem destas soluções.(...) A graisenização é uma transformação complexa posmagmática de alta temperatura, de rochas sob a influência de soluções ácidas residuais, ricas em SiO₂ e em voláteis, em relação com intrusões granitóides, sendo um processo tipicamente relacionado com magmas ácidos e ultra-ácidos, a média ou baixa profundidade (4 a 1,5 Km)”.

Para este autor, e de acordo com Beus (1963), a graisenização não aparece senão como um estado particular de uma evolução posmagmática muito longa e complexa e, para a maioria dos autores não se desenvolve senão nas zonas marginais de intrusões cupuliformes ou nas margens dos veios que se originaram a partir delas.

Burt (1981), citado por Pirajno (1992), define a graisenização como sendo “uma rocha granítica alterada hidrotermalmente, consistindo numa associação de quartzo e mica (muitas vezes com lítio), com quantidade variável de topázio, turmalina, fluorite e outros minerais ricos em flúor e boro”.

Ainda segundo Pirajno, os *greisens* resultam de complexos processos metassomáticos tardios a posmagmáticos, que se passam no interior ou próximo de corpos graníticos consolidados e rochas adjacentes, sendo este tipo de alteração usualmente precedido de metassomatismo alcalino, durante o qual são produzidos os iões H⁺ que iniciam o processo.

De puramente descritiva, a definição de um *greisen* tornou-se assim inteiramente genética, estando de acordo a maioria dos autores quanto a reconhecer-lhe um carácter secundário (posmagmático, pneumatolítico, hidrotermal, portanto deutérico, s. l.).

Charoy (1979) faz a este respeito um reparo importante, lembrando que a associação quartzo-micácea representa o produto de alteração deutérica banal das fases feldspáticas e

que, por isso, pode ser encontrada em variados tipos de depósitos. Tratando-se portanto de uma fácies de convergência, pode-se recear a utilização errónea do termo *greisen* para designar associações mineralógicas quartzo micáceas, resultantes de um quimismo evolutivo que não se integre nos limites estritamente definidos de um *greisen*.

Ainda que seja preferível, ou mesmo cómodo, adoptar a definição alargada do termo deutérico (alteração ou evolução deutérica), surge, pelo contrário, a necessidade de limitar estritamente o significado de termo *greisen* que, tal como se nos depara na literatura, subentende um ambiente particular.

A evolução de qualquer processo de alteração de uma rocha granitóide conduz invariavelmente à formação de caulinite, que pode ocorrer associada a outros minerais argilosos como a haloisite e a ilite. Os feldspatos são os minerais geralmente mais implicados no processo de caulinização e, por isso, somente as rochas ácidas apresentam uma real amplitude deste tipo de alteração.

Em determinadas condições podem formar-se depósitos de caulino cuja exploração seja economicamente rentável.

O debate científico sobre a origem dos depósitos de caulino, bem como os estudos experimentais com vista à determinação das condições de síntese e de estabilidade da caulinite, prosseguem desde há muitos anos e ambas as teorias - origem hidrotermal ou origem meteórico/supergénica, são arduamente defendidas. Porém, não existe uma “lei” única que determine os caracteres do processo de alteração, sendo necessário ponderar caso a caso.

Nicolas (1956), recapitula assim as causas geralmente avançadas para a caulinização: ataque pelas águas de superfície; acção de águas descendentes de lagos ou pântanos; acção de águas ascendentes contendo CO₂; contacto com emanções que se seguem à actividade ígnea (origem hidrotermal, s.s.); formação devida a soluções de ácido sulfúrico e de hidrogénio sulfuroso, originadas pela oxidação de sulfuretos pré-existentes.

Bristow (1977), a propósito dos depósitos de caulino do SW de Inglaterra e da Bretanha, ainda que persuadido da natureza hidrotermal dos depósitos intragraníticos mais importantes, modula as suas conclusões tendo em conta os factos que argumentam a

natureza supergénica da alteração. Como necessária à formação de grandes depósitos económicos, ele invoca uma sequência de eventos sucessivamente profundos e superficiais.

Charoy (1975), aquando do estudo do depósito de caulino de Ploemeur, considerou provável (senão necessária) a sobreposição de processos geneticamente diferentes, apresentando conclusões idênticas quando do estudo da caulinização em Cligga Head, Cornwall, em 1979.

Pirajno (1992) enumera vários tipos de alteração hidrotermal que se vão verificando à medida que o sistema evolui através de temperaturas e pressões cada vez mais baixas, com influência crescente do metassomatismo do ião H^+ . Ao estágio mais tardio, caracterizado pela formação de minerais argilosos, a temperaturas entre 100 e 300°C, denomina de alteração argílica.

O desenvolvimento da caulinização pode portanto dever-se às emanções que se seguem à actividade ígnea (origem hidrotermal), facto a que não é alheia a ligação espacial estreita e constante com zonas de actividade pneumatolítica ou hidrotermal marcada, como a graisenização, a silicificação ou a associação com minerais fluoretados ou de boro.

Com a evolução do processo de alteração, outras soluções aquosas podem entrar no sistema, incluindo as águas meteóricas, que podem ser aquecidas ao percolarem em profundidade.

O substrato cada vez mais destabilizado e fracturado é favorável ao desenvolvimento de uma alteração superficial, prosseguindo então a caulinização devido à acção supergénica. As novas condições químicas são dominadas pelo estado aquoso, formando-se os minerais argilosos como resultado da dissolução incongruente dos silicatos pré-existentes, em particular dos feldspatos no caso da caulinite.

O processo geral de alteração (hidrotermal ou deutérico) pode resumir-se como se segue.

As fases fluidas residuais podem concentrar-se em determinadas zonas, induzindo o metassomatismo ígneo. O processo começa usualmente com um estágio de metassomatismo alcalino (substituição dos feldspatos e quartzo por feldspato potássico - microclinização, ou albite - albitização).

As fases aquosa e gasosa exsolvidas do magma dão origem a uma solução hidrotermal, o que conduz a um primeiro estágio de metassomatismo do ião H^+ , durante o qual se podem formar depósitos relacionados com *greisen*.

Com o decréscimo da temperatura e da pressão, e a presença de canais de circulação, os fluidos podem eventualmente escapar-se para as rochas envolventes.

Num estágio inicial, os fluidos são portanto fornecidos pelo plutonito em arrefecimento mas, nos estádios mais tardios os fluidos podem ser fornecidos do exterior, por águas meteóricas ou de aquíferos, que são aquecidas pela proximidade com o plutonito ou conforme vão migrando em profundidade.

Devido ao intenso metassomatismo do ião H^+ origina-se posteriormente o processo de caulínização, que poderá prosseguir sob condições de meteorização.

Durante os processos hidrotermais ou deutéricos, a sílica pode ser introduzida pelos fluidos circulantes ou pode precipitar após a leixiviação de bases dos alumino-silicatos, enquanto se formam os minerais argilosos.

1.1. Importância das diferentes fases minerais

Do que foi exposto ressalta a importância de diversas fases minerais ao longo dos processos de alteração, e logo a importância do seu estudo para o conhecimento e caracterização desses processos.

Na caracterização química da graisenização, e dos processos que a ela conduzem, é essencial o estudo da evolução geoquímica das fases micáceas. As micas constituem ainda uma fase intermédia de alteração dos feldspatos, processo que leva à formação de caulinite.

Por estas razões, foram analisadas no decorrer deste trabalho as micas de diversas amostras, representando diferentes estádios de alteração do depósito em estudo.

Mas o processo geral de alteração provocado por uma intrusão granitóide, tem normalmente início com um estágio de metassomatismo alcalino, em que os feldspatos substituem minerais da paragénese anterior. As fases feldspáticas são ainda as que estão mais implicadas no processo de caulínização, que tem para nós particular interesse. Por estas razões, estudamos também o feldspato.

A hidrólise das fases feldspáticas, qualquer que seja a origem dos fluidos que a provocam, produz sempre quantidades importantes de sílica que, ainda associada à leixiviação de bases, acaba por precipitar da solução, uma vez que esta se encontrará em equilíbrio com o quartzo.

Os veios de quartzo que se observam nas zonas de alteração têm, pelo menos parte deles, origem neste fenómeno, que provocou o preenchimento de fracturas.

O estudo do quartzo destas ocorrências tem portanto especial interesse, já que pode fornecer informações acerca das características dos fluidos intervenientes nos processos de alteração, o que se consegue recorrendo à análise das inclusões fluidas. Uma vez que estamos particularmente interessados na origem da caulínização, interessa estudar o quartzo que se supõe contemporâneo da mesma.

O referido processo de caulínização pode ter origem hidrotermal ou origem supergénica. A caulinite, ou as associações de minerais argilosos, têm características diferentes, conforme ocorrem relacionadas com um ou outro processo. Este facto levou-nos ao estudo aprofundado dos minerais argilosos, e à busca de uma fracção argilosa o mais possível monominerálica, que possa caracterizar o seu ambiente de formação.

Por último, a turmalina. Sem enveredarmos pelo estudo aprofundado da geoquímica do boro nos processos em estudo, analisamos a turmalina que lhes está associada.

O boro, sempre apontado como elemento presente nos magmas residuais, tem como consequência a presença de turmalina nas paragénese posmagmáticas. Este mineral é quase sempre referido quando se fala de graisenização e também como aparecendo associado aos veios de quartzo, aspectos também relacionados com a sua presença no depósito de S. Vicente de Pereira Jusã.

Capítulo 2

**ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO
E GEOLÓGICO-TECTÓNICO
DO DEPÓSITO**

a última posterior a este (Valle Aguado, 1992). É esta a nomenclatura estrutural adoptada neste trabalho, de acordo também com Ribeiro e Chaminé, 1995.

O depósito encontra-se referenciado na folha 13-C da Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50000, mas foi a Cartografia da folha 13-D da mesma Carta, que permitiu um estudo detalhado da importante zona de falha Porto-Tomar na transversal de Oliveira de Azeméis. Com uma evolução complexa do Carbónico até ao Quaternário, a falha manifesta-se na região por uma zona de cisalhamento com direcção aproximadamente N-S e 3,5 a 4 Km de largura.

Os perfis de deformação mostraram que as isógradas de metamorfismo regional podem ser usadas como superfícies de referência anteriores ao deslocamento na zona de cisalhamento (A. Ribeiro, E. Pereira e L. Severo, 1980).

As fácies de alto grau de metamorfismo regional ocorrem no antiforma de Oliveira de Azeméis, a Oeste do cisalhamento. A Este, só se encontram fácies paralelizáveis àquelas na região de Tomar, onde esta zona de cisalhamento intersecta a Banda Blastomilonítica de Córdova-Badajoz-Arronches-Tomar, correspondente a uma zona de cisalhamento esquerda, activa durante a primeira fase de deformação hercínica (Ribeiro, 1979).

Dado o paralelismo com a faixa de Oliveira de Azeméis, admitindo a continuidade inicial entre as duas zonas terá que se considerar que ocorreu na terceira fase de deformação hercínica um deslocamento direito de cerca de 100 Km na zona de cisalhamento de Porto-Tomar (Ribeiro e al., 1980; Ribeiro e al., 1995).

Este acontecimento, que foi interpretado como representando a reactivação, durante a orogenia Varisca, da Sutura Cadomiana (Quesada, 1989; Ribeiro e al., 1990), terá provocado a translação para Norte de parte da Zona de Ossa Morena (ZOM), que passou a ocupar uma faixa estreita entre a Zona Centro Ibérica e o Bordo da Bacia Meso-Cenozóica Lusitânica, designada faixa Blastomilonítica de Oliveira de Azeméis (Fig.4).

Este sector da ZOM é constituído por formações metamórficas do Proterozóico Médio (micaxistos, gnaisses, migmatitos e gnaisses tonalíticos) e Superior (xistos porfiroblásticos, xistos cloríticos e moscovíticos, anfíbolitos e vulcanitos ácidos) - mapa geológico de Portugal à escala 1:500000, 1992.

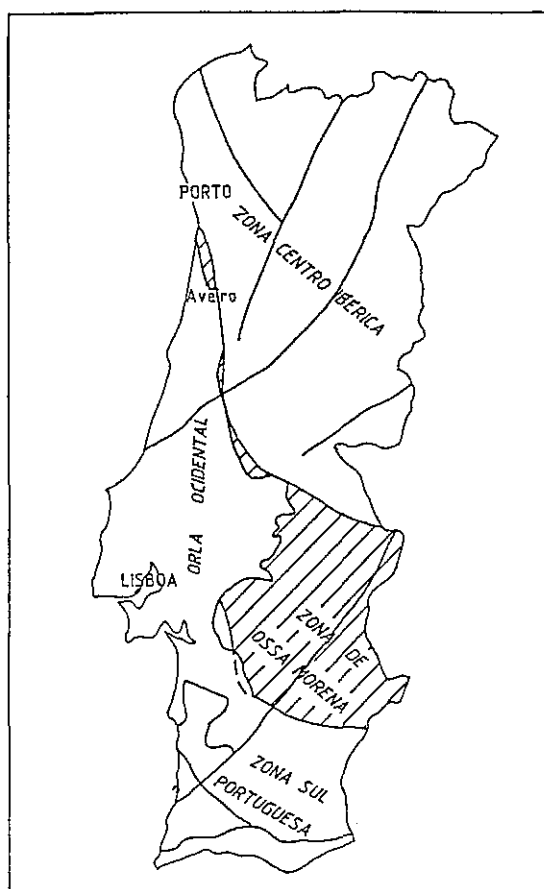


Figura 4 - Enquadramento tectónico da Zona de Ossa Morena.

Estes terrenos estão quase sempre muito cobertos (no local do depósito a cobertura é constituída pelos mais altos níveis de praias antigas da região), apresentam um estado de alteração superficial elevado e os tipos litológicos passam gradualmente de uns a outros, o que torna difícil a sua cartografia (figura 5).

Três unidades litoestratigráficas foram delimitadas no autóctone do bordo NW da ZOM, nomeadas da base para o topo: Unidade de Lourosa, Unidade de Espinho e Unidade de Arada (Ribeiro e al.,1995; Chaminé e al.,1995).

É na Unidade de Lourosa, caracterizada por metamorfismo de alto grau (feldspato-K, silimanite, granada) que ocorre o depósito de caulino de S. Vicente de Pereira, localizado mais concretamente no migmatito, isto é no membro inferior da Unidade.

Ocorrem nesta unidade numerosos filões e injeções de granitóides de duas micas, atingindo-se a migmatização na parte central do antiforma Sin-D3, NW-SE - antiforma de Vila da Feira (Ribeiro e al., 1995). Assim, a migmatização é considerada contemporânea da fase D3 hercínica (aproximadamente acerca de 320 Ma - Paleozóico Superior).

LEGENDA

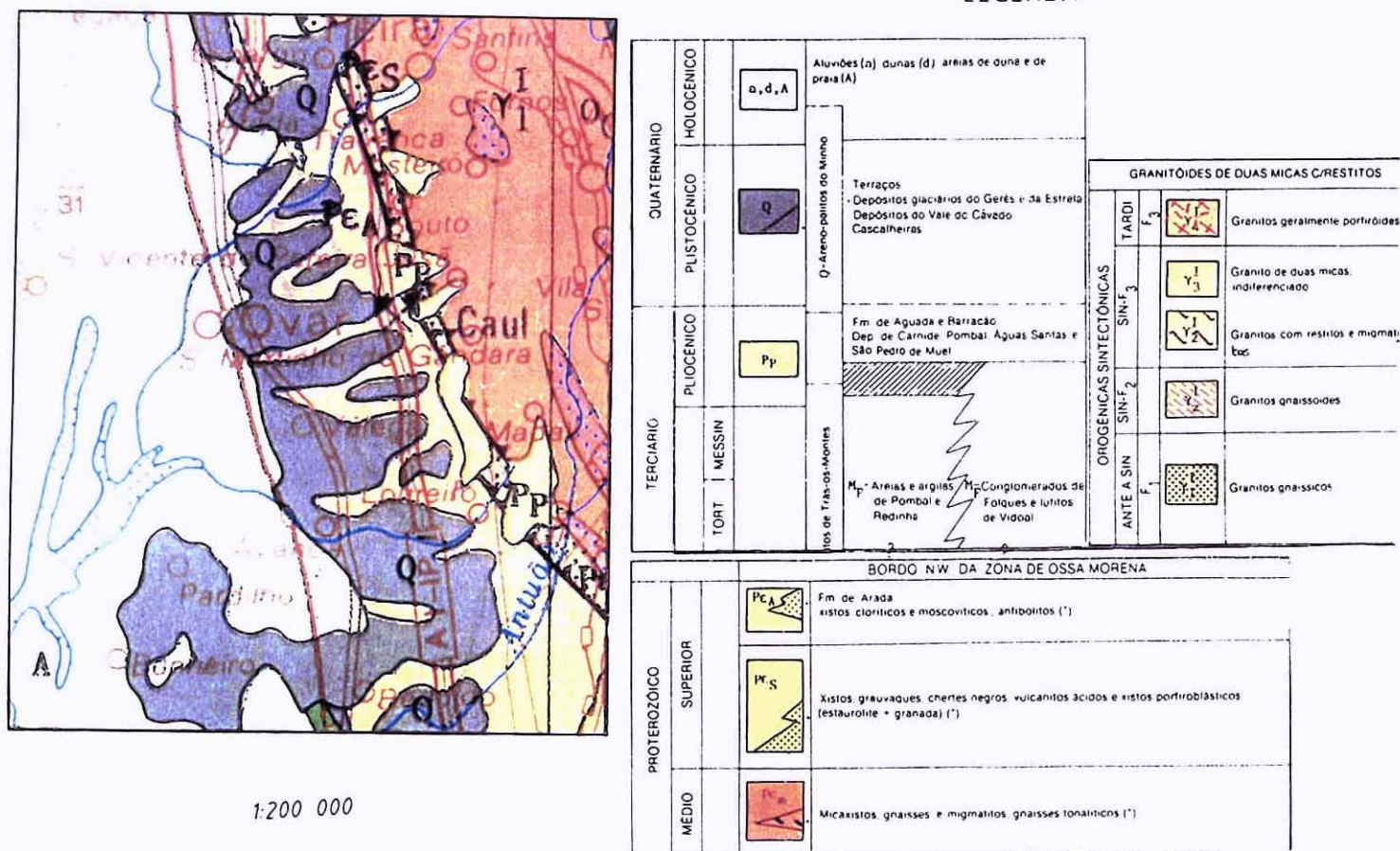


Figura 5 - Enquadramento geológico da área em estudo - extraído da Carta Geológica de Portugal, 1:500000, 1992.

Os afloramentos daqueles granitóides, denominados também ortognaisses graníticos, constituem, ao longo da Zona de Cisalhamento Porto-Tomar, maciços dispersos, de dimensões relativamente pequenas, alongados segundo uma direcção de NS a NNW-SSE (Valle Aguado, 1992).

Nas figuras 6 e 7 representam-se, respectivamente, a cartografia geológica e estrutural do sector Espinho-Albergaria-a-Velha, onde se assinalou a localização do depósito em estudo (segundo Chaminé e al., 1995 e Ribeiro e al., 1995).

Referindo-se à área circundante do depósito de S. Vicente de Pereira, Barbosa (1988) é mais específico, dizendo que o granitóide surge alinhado segundo a direcção N30W, coincidente com a direcção da xistosidade.

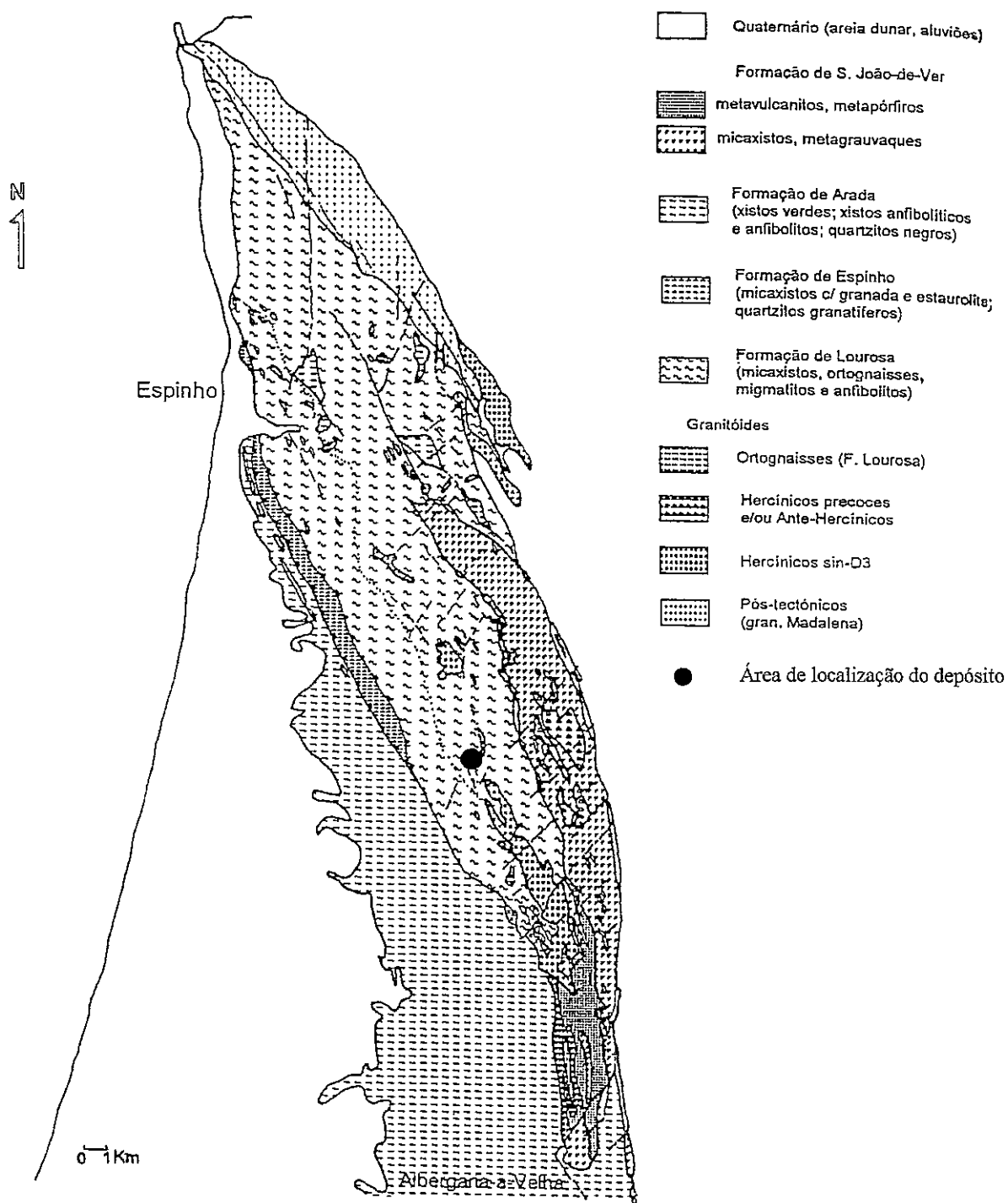


Figura 6 - Cartografia Geológica do sector Espinho - Albergaria-a-Velha (Zona de Ossa Morena).

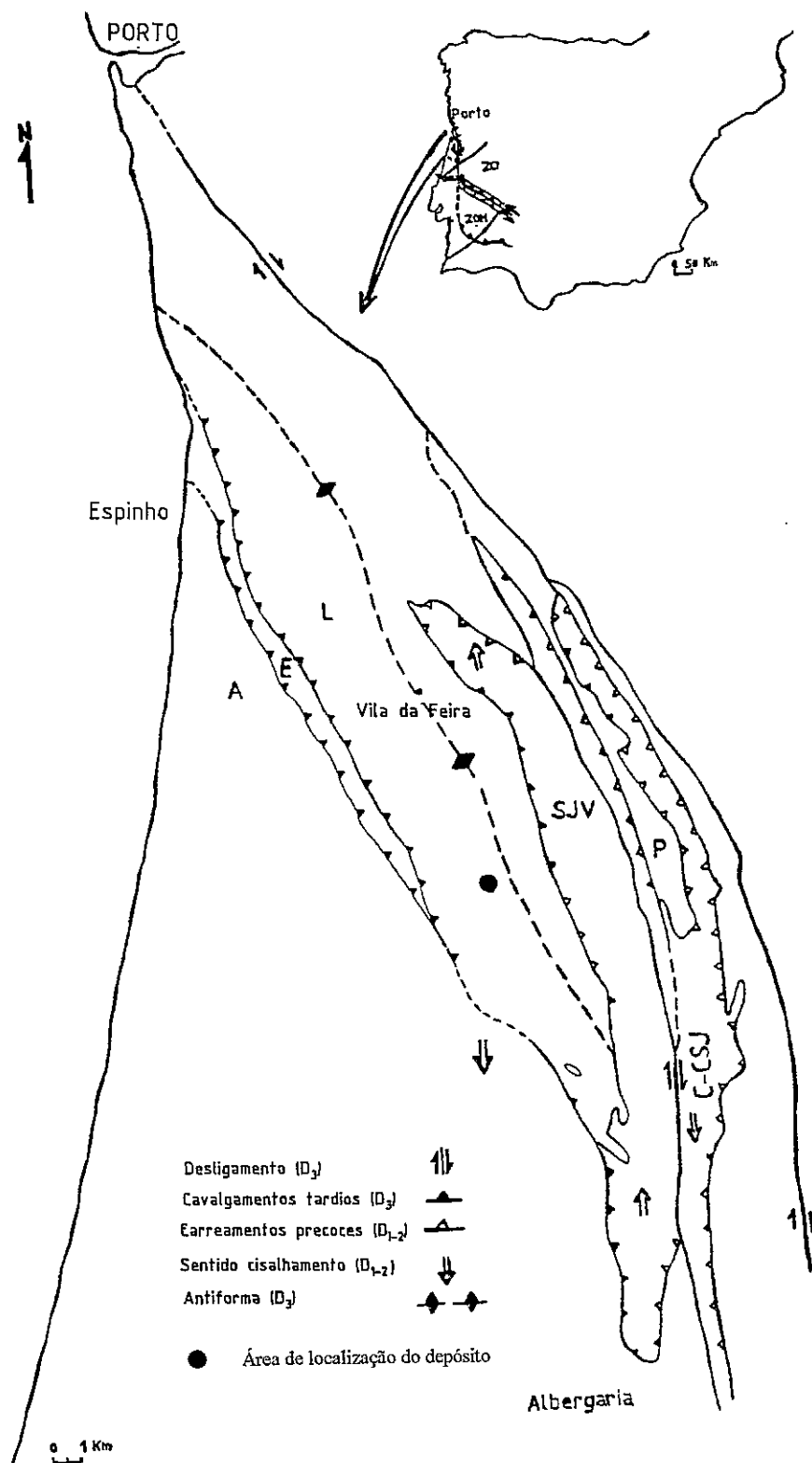


Figura 7 - Cartografia Estrutural do domínio de cisalhamento na Faixa Porto - Albergaria - a - Velha.

Quanto ao momento da sua implantação, é difícil de estabelecer se terá ocorrido depois da D2 mas antes da D3, na interface D2-D3, ou durante a D3 (Gonçalves,1974; Pereira e al.,1980; Valle Aguado,1992).

À escala regional define-se, entre Espinho, a norte, e Adães, a sul, uma estreita faixa de afloramentos descontínuos, de 1 a 2 Km de largura média, ao longo de 25 Km de extensão.

A maioria destas intrusões granitóides encontram-se caulinizadas e, em alguns casos, tal como os terrenos circundantes, cobertas por depósitos pliocénicos.

O contacto com os xistos é franco e não se percebe qualquer auréola de metamorfismo (Barbosa,1988).

A fácies predominante no depósito de caulino de S. Vicente de Pereira, faz antever uma rocha-mãe de textura fina e gnaissóide.

No local são frequentes as intrusões filoneanas de quartzo, acompanhado ou não de turmalina, que cortam as rochas migmatíticas caulinizadas.

O depósito estende-se segundo um alinhamento NNW - SSE e é paralelo à falha que separa a Unidade ou formação de Lourosa da Unidade ou formação de Arada. Tem portanto o mesmo alinhamento da Faixa Blastomilonítica já referida.

A extensão do depósito de caulino está estimada em 11 Km², aproximadamente.

Capítulo 3

CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DO DEPÓSITO

A área caulinizada, que constitui o depósito de S. Vicente de Pereira Jusã, localiza-se no migmatito, cartografado como pertencendo ao Proterozóico Médio (Carta Geológica de Portugal, 1:500000, 1992).

O depósito divide-se em dois sectores, norte e sul, estando o sector norte praticamente desactivado, enquanto que o sector sul se encontra em exploração activa.

Nas fotografias 1 e 2 está patente a exploração em degraus, bancos ou bancadas, respectivamente nos sectores norte e sul do depósito.

As bancadas originadas têm de altura média cerca de 1,5 metros.



Fotografia 1 - Sector Norte: Aspecto geral da exploração do caulino em degraus. Ao cimo avista-se um dos locais de armazenamento do caulino.

No sector norte pode observar-se o contacto difuso e argilizado entre o migmatito e o micaxisto. O micaxisto e a referida zona de contacto estão relacionados com diferentes tipos de associações de minerais de argila.

Apesar do migmatito e do micaxisto se encontrarem muito alterados (fortemente caulinizados), a textura migmatítica e a foliação são ainda visíveis.



Fotografia 2 - Sector Sul. As bancadas já exploradas adquirem facilmente uma crosta de alteração de cor mais escura. A zona de cor mais acastanhada, na parte central da fotografia, corresponde a uma fácies de litologia mais xistosa.

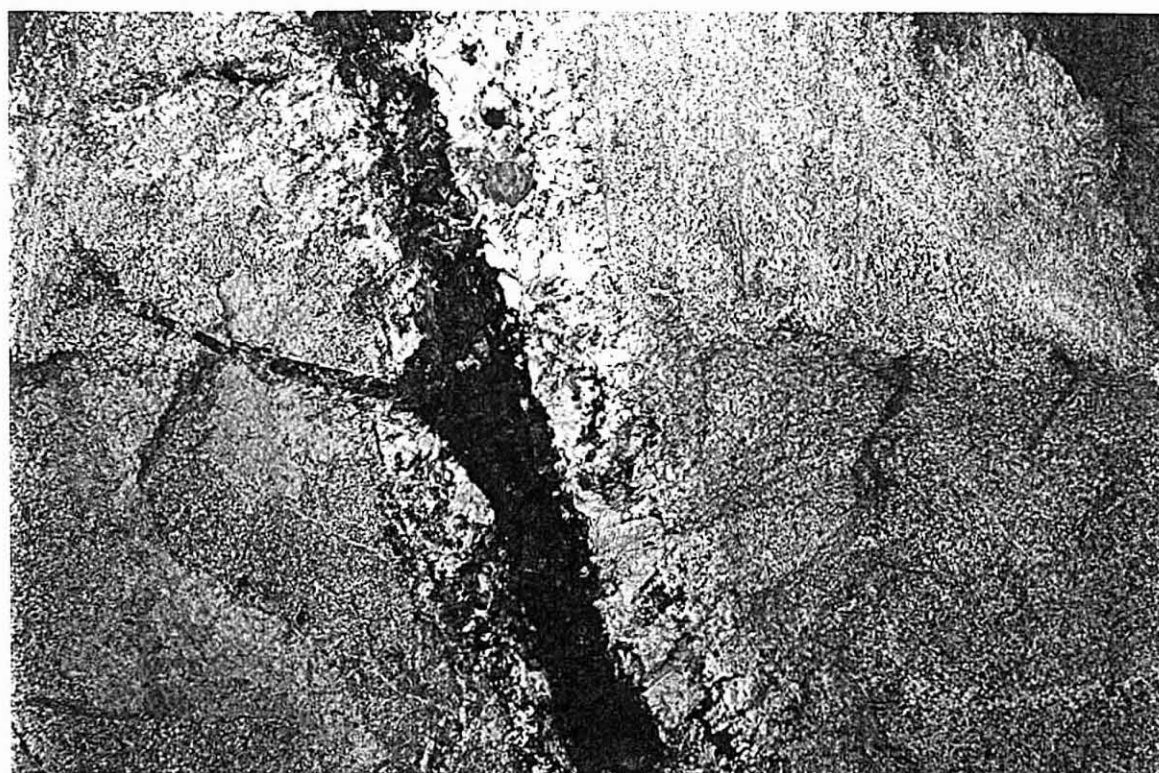
Em determinadas zonas, podem também observar-se relíquias de granada muito alterada, o que confere ao local um aspecto pintalgado de óxidos de ferro. Vestígios de microfracturas no micaxisto são também encontrados. Na fotografia 3 estão representados alguns destes aspectos.

Numerosos veios de quartzo ocorrem nesta área do depósito, mostrando nalguns casos, em seu redor, uma fácies micropegmatítica composta por moscovite, não alterada, fenocristais de feldspato caulinizados, e caulinite (Fotografia 4). Estes veios são geralmente rectilíneos, embora localmente possam anastomosar-se.

Determinadas zonas exibem uma associação típica de quartzo e mica, por vezes também com turmalina, que corresponde à definição mineralógica clássica de um *greisen*, e aparece sob essa denominação na legenda da figura 8 e nas legendas das fotografias.



Fotografia 3 - Sector Norte: Zona de contacto entre o migmatito alterado e o micaxisto. Também aqui se observa o pintalgado característico da alteração de granadas.



Fotografia 4 - Sector Norte: Veio de quartzo envolto por micropegmatito, cortando o migmatito de fácies grosseira.

Um *greisen* franco aparece por vezes associado aos veios de quartzo, como está representado na fotografia 5. Os aspectos genéticos relacionados com este tipo de alteração serão discutidos mais à frente.



Fotografia 5 - *Greisen* espacialmente associado a um veio de quartzo.

Esta fácies aparece em diferentes zonas com diferentes granulometrias. A mica, que é o constituinte principal, encontra-se parcialmente caulinizada e tem uma cor característica amarela-esverdeada.

Na figura 8 está representado esquematicamente um local onde se observa o micaxisto argilizado e a passagem progressiva ao material mais caulinizado, aparecendo a

seguir a já referida fácies enriquecida em quartzo e micas de cor amarela, na generalidade muito finas. Esta zona é acompanhada de veios escuros resultantes da alteração da turmalina. De novo há uma passagem a uma fácies muito caulinizada, de textura fina.

A seguir observam-se veios de quartzo com turmalina, de espessura considerável.

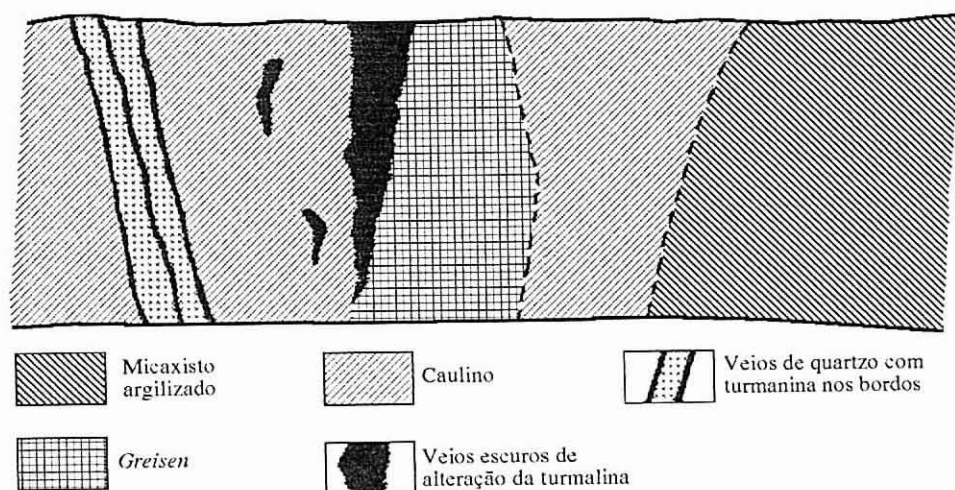


Figura 8 - Sector Norte: Representação esquemática de uma zona de alteração.

Ao longo das bancadas definidas pelos degraus da antiga exploração, há locais em que alternam fácies de diferentes granulometrias, no migmatito caulinizado. Na fácies mais pegmatítica, os feldspatos de grandes dimensões são perfeitamente identificáveis, e a sua cor rosada faz antever tratar-se de microclina. Encontram-se associados a uma mica branca, por vezes com dimensões centimétricas, e a uma fracção caulinítica acessória. Os filonetes de material argiloso aparecem com várias direcções. Estes filonetes foram cartografados, apresentando-se adiante os resultados. Fracturas que se supõem tardias albergam muitas vezes uma mineralização rica em haloisite.

Este tipo de ocorrências está representado esquematicamente na figura 9.

Também aqui ocorrem os já referidos veios de quartzo, muitas vezes acompanhados de turmalina, nas imediações dos quais a caulinização é mais intensa. A caulinite associada a este ambiente, relacionado com os veios de quartzo, tem características diferentes daquela que ocorre noutras zonas já referidas.

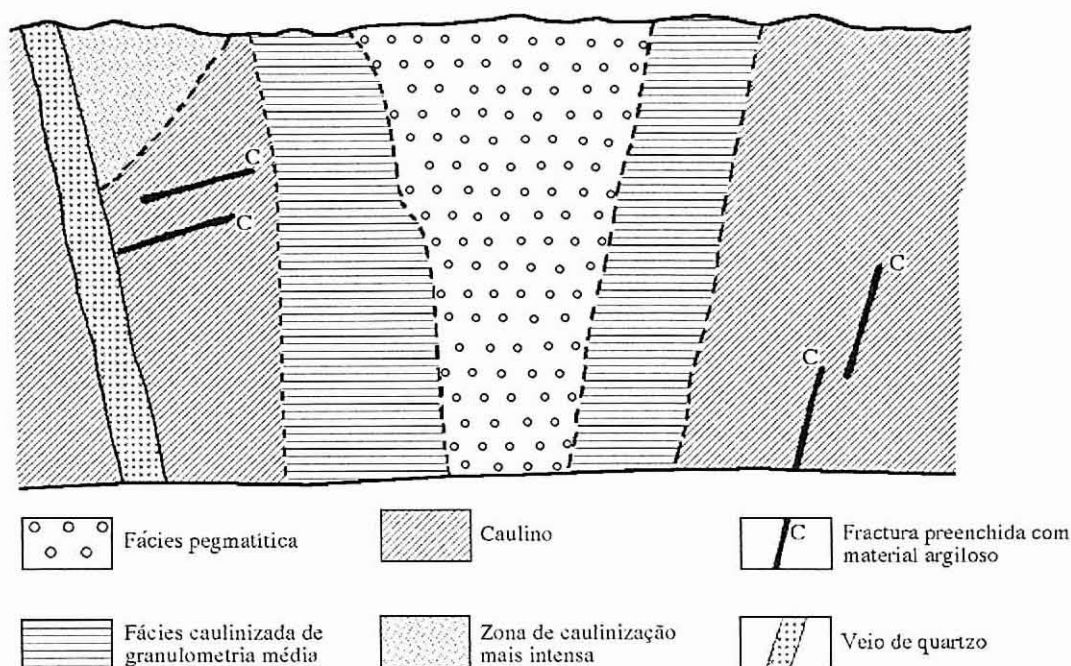


Figura 9 - Sector Norte: Representação esquemática da alternância de diferentes fácies, observada ao longo de uma bancada.

No sector sul do depósito, o fabric original do migmatito fortemente caulinzado, consegue de novo distinguir-se em algumas zonas. Aqui tivemos ocasião de observar veios de quartzo e veios muito finos de turmalina, com atitude perpendicular à foliação vestigial do migmatito.

Um aspecto do cortejo filoneano está representado na fotografia 6.

O migmatito completamente argilizado, ocorre sobretudo com uma fácies de granulometria média a fina, com um aspecto que faz antever uma rocha-mãe de textura gnaissica (fotografia 7). Esta fácies é também a predominante no sector norte do depósito.

As associações do tipo *greisen* (quartzo-mica ou quartzo-mica-turmalina) aparecem também neste sector, relacionadas muitas vezes com zonas onde ocorrem veios de quartzo aos quais está associada uma fácies mais pegmatítica.

Em certos locais, a fácies predominante já referida aparece também enriquecida em micas amarelas e quartzo.

Este aspecto está patente na fotografia 8.



Fotografia 6 - Sector Sul: Aspecto do cortejo filoneano no seio do material caulinizado.



Fotografia 7 - Sector Sul: Migmatito completamente argilizado. À esquerda, um veio turmalínico alterado.



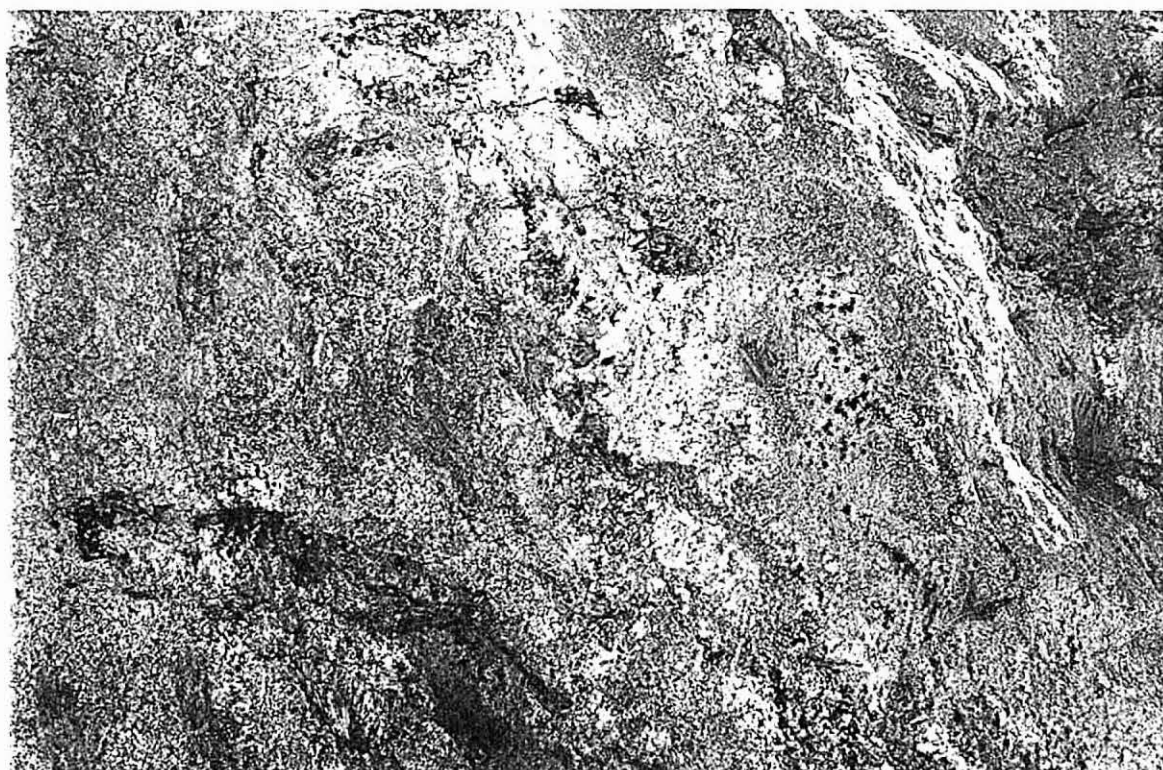
Fotografia 8 - Fácies enriquecida em micas amarelas.

Num dos afloramentos, disponibilizados pelas frentes de extracção, entre dois veios de quartzo-turmalina, observámos uma zona com caulinite que é provável ter-se formado “directamente” a partir de soluções hidrotermais. Essa zona, onde não se observaram quaisquer vestígios do microfabric ou de minerais provenientes do migmatito alterado, poderá ter funcionado como um possível local de circulação de soluções enriquecidas em Si e Al.

Nas fotografias 9 e 10 apresentam-se ainda outros aspectos interessantes que foram observados, referindo-se a primeira a uma relíquia do micaxisto regional, que está separada do migmatito alterado por um veio quartzo-turmalínítico, e a segunda a uma zona onde se observam indícios da alteração de granadas.



Fotografia 9 - Sector Sul: Contacto em cunha entre o micaxisto regional e a rocha caulinizada, preenchido por um veio de quartzo e turmalina.



Fotografia 10 - Sector Sul: Este aspecto pintalgado de óxidos de ferro indica a presença de granadas alteradas. Se retirados e observados atentamente, estes agregados evidenciam ainda a forma dos cristais do mineral original.

3.1. Fracturação

3.1.1. Introdução

O trabalho de campo incluiu um estudo da fracturação do depósito.

O número de medições efectuadas foi pequeno, se comparado com o que é habitual noutros trabalhos desta natureza.

Por um lado, não foi nossa pretensão fazer um estudo exaustivo, mas sim ter uma ideia acerca da fracturação que ocorre no depósito e da sua dependência/concordância relativamente às estruturas e tectónica regionais. Por outro lado, é preciso ter em conta que os únicos afloramentos em boas condições para fazer o estudo pretendido, são constituídos pelas frentes de exploração, o que limitou, logo à partida, o campo de acção do nosso trabalho.

Mesmo assim, obtivemos um conjunto de dados que consideramos suficientes para permitir chegar a algumas interpretações interessantes.

3.1.2. Estruturas regionais

Toda a região onde se enquadra o depósito de caulino de S. Vicente de Pereira Jusã foi afectada pela fase D3 da orogenia hercínica (Valle Aguado, 1992), que imprimiu nas rochas afectadas uma foliação regional de direcção N30 - 40W.

NW - SE é também o antiforma D3 situado na Unidade de Lourosa (Cap.2) - antiforma de Vila da Feira.

Com a terceira fase hercínica relaciona-se também o desenvolvimento da Banda Milonítica NNW-SSE, correspondente à zona de cisalhamento dextro Porto-Tomar.

Aquando do estudo da deformação desta zona de cisalhamento, Ribeiro e al. (1980) refere-se à xistosidade que lhe está associada dizendo que há variações significativas na direcção. Enquanto que, na zona central, a xistosidade é próxima a NS, à medida que há um afastamento, para E ou para W, a xistosidade roda progressivamente, tomando uma direcção próxima de NW-SE.

No mesmo trabalho, refere ainda que fracturas de vários estilos compartimentam a

área estudada, dando ênfase a duas famílias principais - uma família, de direcção N-S, que se exprime quer nos bordos quer no interior da Banda Blastomilonítica; outra família, que recorta a anterior, e que corresponde a desligamentos direitos de direcção predominante NE-SW.

Os fenómenos de granitização que originaram o denominado “granito do Porto”, (Teixeira e Assunção, 1963), tiveram também acção importante sobre as rochas proterozóicas da região (CXG). As diversas manchas de granitóides provavelmente pós-D2 ou da interface D2 - D3, orientam-se segundo uma direcção NS a NNW - SSE (Valle Aguado, 1992; Pereira e al., 1980). Barbosa (1988) especifica a orientação dos granitóides na zona como sendo N30W, ou seja segundo a direcção da xistosidade (Cap.2).

A caulinizacão, na região em estudo e a norte da mesma, desenvolveu-se segundo orientações quer correspondentes às direcções de fractura N40 - 60E (família NE-SW), quer correspondentes à direcção da foliação regional hercínica, já referida.

O depósito de S. Vicente de Pereira apresenta, no entanto, um alinhamento NNW-SSE, concordante com o da Banda Milonítica e com a falha Porto-Tomar.

3.1.3. Análise dos dados

Os dados de fracturação foram recolhidos sistematicamente ao longo dos afloramentos já referidos, agrupando-se depois as medições em função do material de preenchimento das fracturas: um grupo onde o preenchimento constava de caulino e/ou material argiloso, e dois outros grupos com preenchimento de quartzo ou turmalina, respectivamente. Estes dois últimos minerais aparecem por vezes associados e, nesses casos, quando se justificava, a medição foi considerada nos dois grupos.

Um outro grupo ainda compreendeu fracturas que, ou não se encontravam preenchidas, ou em que o material de preenchimento aparecia apenas esporadicamente. Neste último grupo foram incluídas famílias de estriações, uma superfície de contacto com o micaxisto e fracturas preenchidas por material do tipo pegmatítico ou por material ferruginoso.

Os diagramas em rosa e os diagramas de pólos dos planos medidos, referentes aos

grupos anteriores, encontram-se representados nas figuras 10,11,12 e 13.

Os dados foram tratados e projectados com a ajuda dos programas “Stereonet”, versão 3.75 (1988) e “Mac Draw Pro”, versão 1.5 (1992), para Macintosh.

Na figura 14 encontram-se representadas todas as medições efectuadas, para melhor se conseguir fazer uma análise comparada. Diferentes simbologias foram usadas consoante os grupos.

No caso das fracturas, ou diaclases, preenchidas por caulino ou por material argiloso (figura 10, A e B), está bem patente que a direcção preferencial é NE-SW. No entanto, uma outra direcção preferencial está representada, aproximadamente N-S, ou NNW- SSE, que se reveste também de alguma importância, embora aparentemente menos dados se agrupem segundo este alinhamento. Isto porque, há zonas em que predominam as direcções que rondam os $N 5^{\circ} - 10^{\circ} W$, nas quais as fracturas aparecem em grupos, aproximadamente paralelas. Neste caso o número de medições introduzidas não corresponde às que, de facto, se verificam, ou, na projecção os pólos sobrepõem-se.

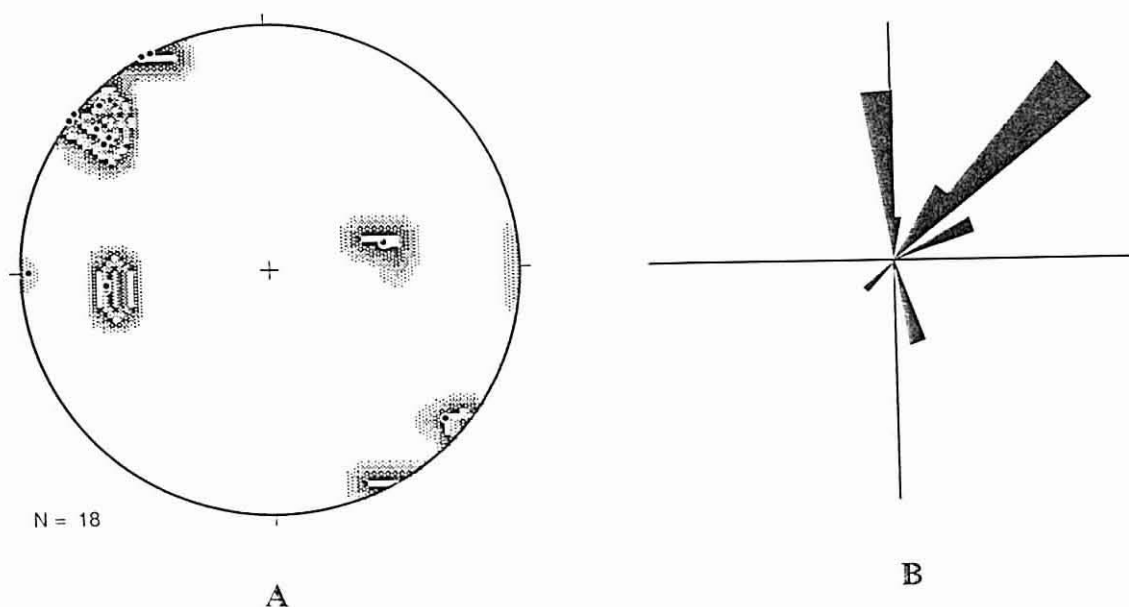


Figura 10 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes às fracturas preenchidas por material argiloso.

Estes alinhamentos correspondem às famílias principais de fracturas referidas por Ribeiro (1980), podendo a direcção NNW-SSE ser relacionada com a Zona de

Cisalhamento Porto-Tomar e, a direcção NE-SW constituir, muito provavelmente, um sistema conjugado da primeira.

Quanto aos veios quartzosos, ou melhor, às fracturas que se encontram preenchidas por quartzo, representados no diagrama da figura 11 (A e B), há uma direcção dominante muito bem definida, aproximadamente E-W, mais propriamente WNW-ESE.

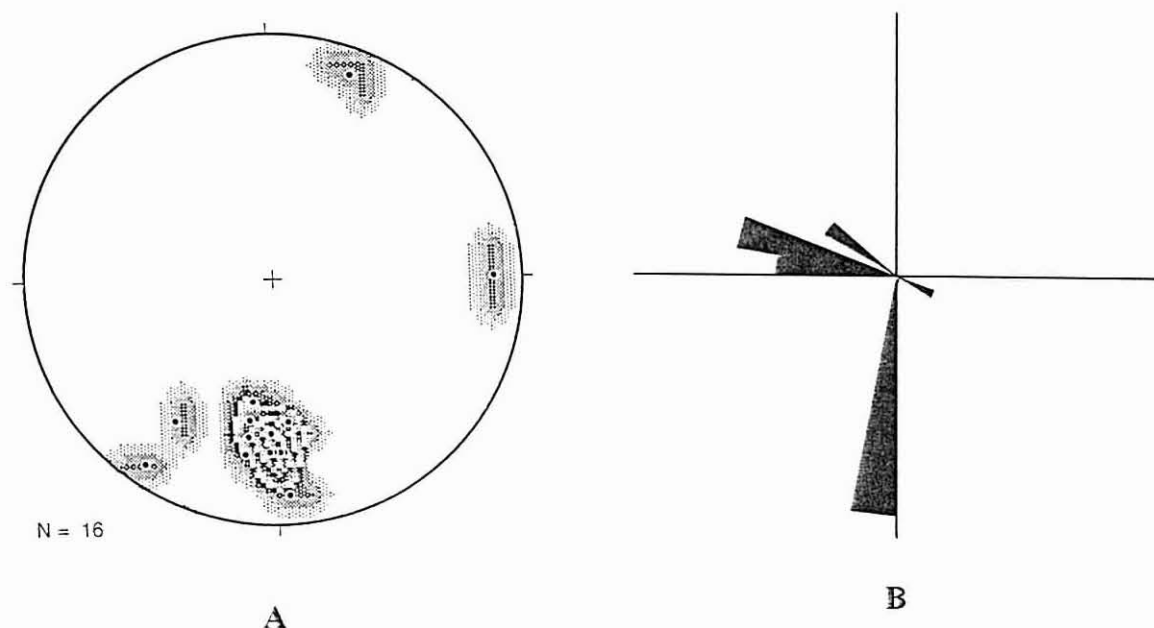


Figura 11 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes às fracturas preenchidas por quartzo.

Esta direcção não coincide com nenhuma das direcções das estruturas regionais já referidas e, está também algo afastada da direcção N60-70E, referida por Barbosa (1988) como sendo a adoptada pelas intrusões filoneanas que ocorrem na área do depósito. Uma vez que é praticamente ortogonal relativamente à direcção da estrutura regional mais importante - a falha Porto-Tomar (N-S), é provável que represente um sistema conjugado da mesma.

Importa ainda salientar o facto de se observar, definindo aquela direcção, apenas um máximo situado no quadrante inferior esquerdo, o que indica que estas fracturas são aproximadamente paralelas entre si.

Ao quartzo que aqui aparece, está por vezes associada a turmalina, que se posiciona principalmente nos bordos dos veios ou filões.

Nas fracturas ou filonetes preenchidos por turmalina (figura 12, A e B), verifica-se uma maior dispersão das direcções. A tendência parece ser para uma distribuição radial, embora predominem em torno da orientação WNW-ESE. Com menor frequência aparecem duas direcções, aproximadamente ortogonais entre si, perto da NE-SW e NW-SE.

Esta tendência pode ter ficado a dever-se às tensões que foram criadas na área, no momento da ascensão magmática da massa granitóide.

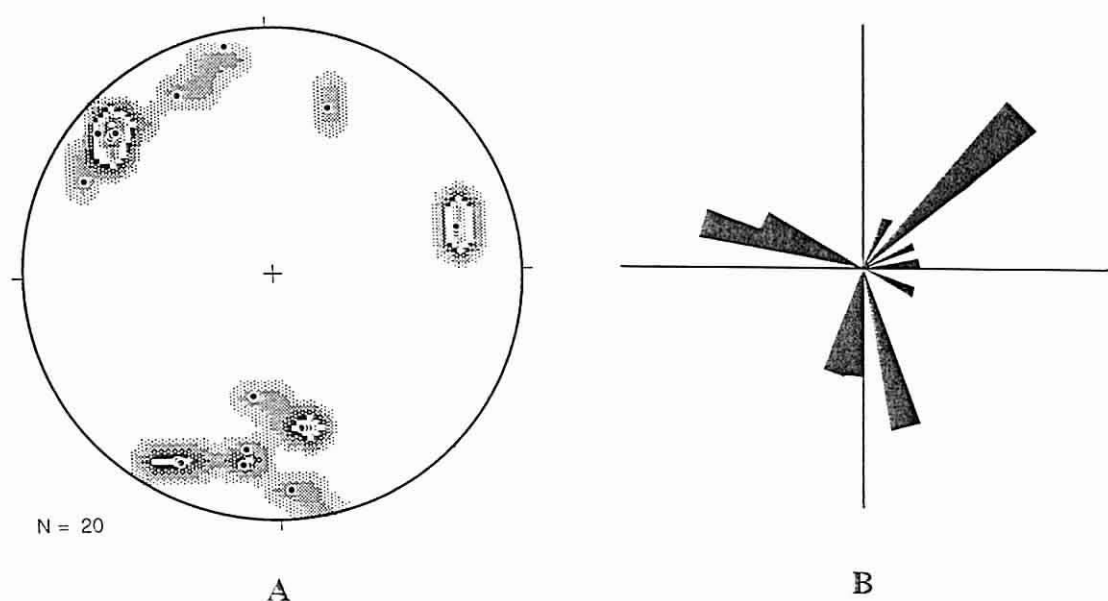


Figura 12 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes às fracturas preenchidas por turmalina.

As outras medições efectuadas, e que não se enquadram em nenhum dos grupos anteriores, encontram-se representadas na figura 13 (A e B). Uma vez que alguns destes dados representam situações particulares, resolvemos representar os pólos respectivos por símbolos diferentes.

Considerando a totalidade dos dados, a projecção identifica duas direcções dominantes, uma próxima de NE-SW e a outra próxima de NW-SE, embora não ortogonais entre si. Como também se pode verificar, determinadas situações específicas, orientam-se apenas segundo uma delas.

As projecções predominam no quadrante superior direito, onde se situam todos os

pólos referentes às fracturas preenchidas por material do tipo pegmatítico, o que indica que as mesmas são aproximadamente paralelas.

Ambas as direcções referidas se ajustam às direcções de diaclasamento definidas pelas estruturas regionais, já referidas. A primeira, NE-SW, coincide com uma família de fracturas com representação à escala regional, segundo as quais, como já foi referido, tem tendência a alinhar-se o material argiloso. Pela análise da figura 13 verifica-se que se alinham também segundo esta direcção diversas fracturas não preenchidas (nalguns locais definindo uma espécie de estriação) e outras que estão preenchidas por material ferruginoso.

A direcção NW-SE, que predomina na figura, aparece-nos pela primeira vez neste estudo mas, corresponde à direcção da xistosidade/foliação regional hercínica. Segundo esta direcção alinham-se algumas fracturas não preenchidas e um conjunto delas preenchido por material do tipo pegmatítico. Uma superfície de contacto cartografada entre o micaxisto e a parte graisenizada tem também este alinhamento.

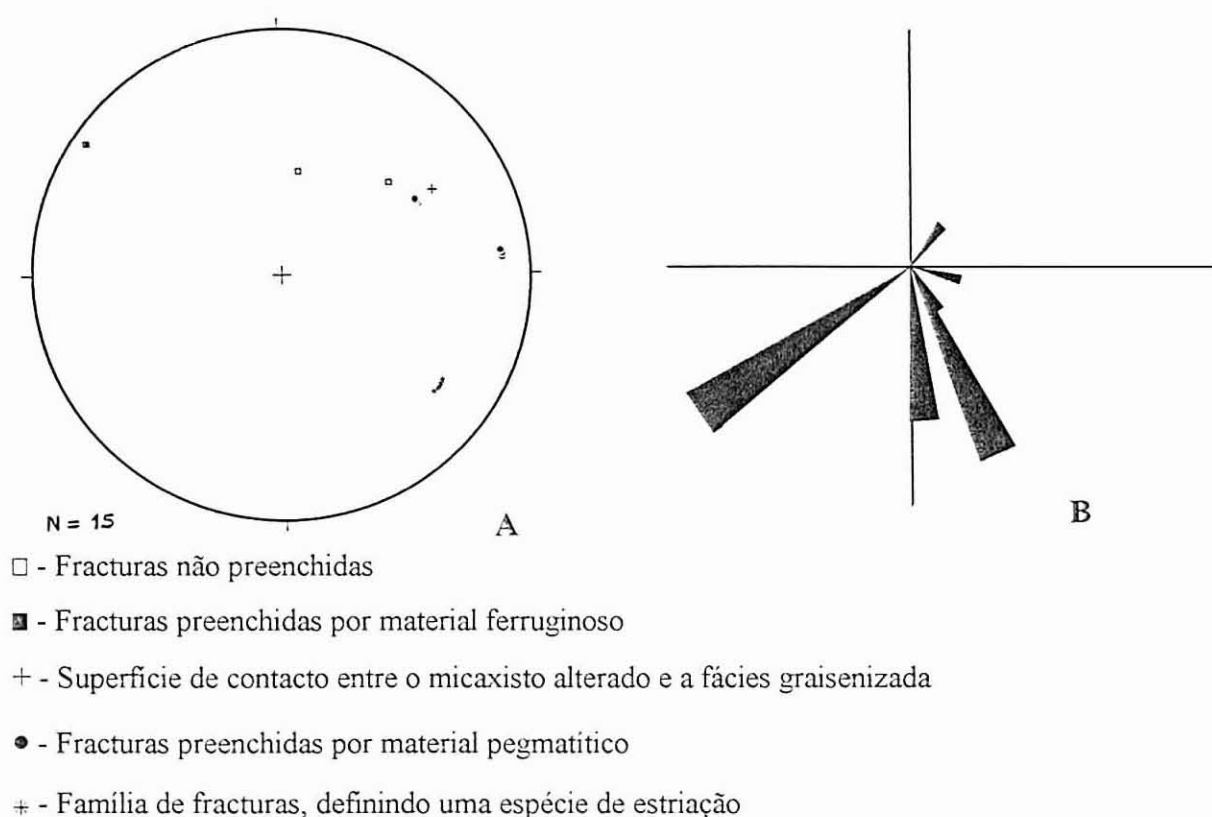
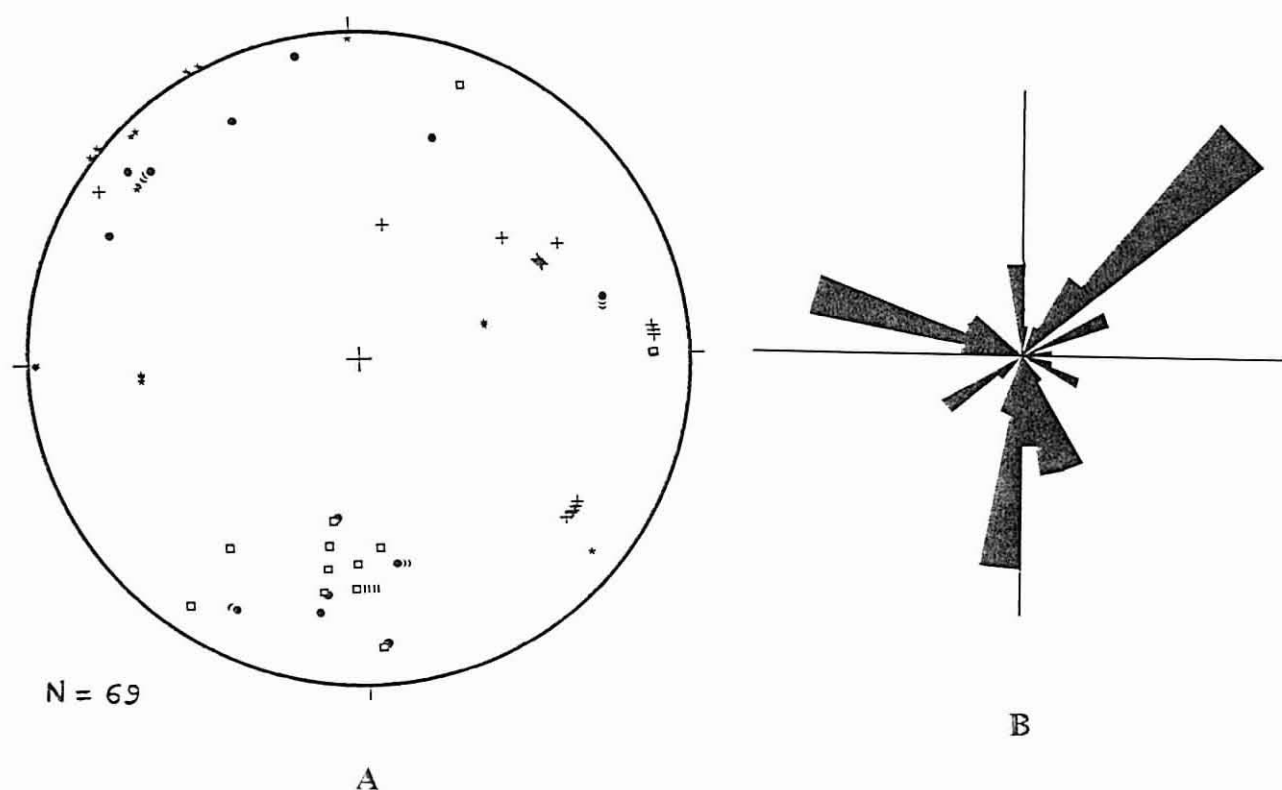


Figura 13 - Diagrama dos pólos dos planos (A) e diagrama em rosa (B), referentes a outras ocorrências cartografadas.

Quando se reúnem todos os dados da fracturação, o que está representado na figura 14, verifica-se que as medições se orientam sobretudo segundo às direcções N-S (a NNW-SSE), WNW-ESE (a E-W) e NE-SW, predominando ainda assim esta última.

A primeira, como tem vindo a ser referido, coincide com a direcção da falha Porto-Tomar, sendo também esta a direcção adoptada pela xistosidade na zona central da Banda Milonítica. Assim, a direcção WNW-ESE (a E-W) poderá consistir num sistema conjugado dela, enquanto que a última direcção apontada (NE-SW) é coincidente com a de uma das famílias principais de fracturas apontadas por Ribeiro (1980), quando do estudo da deformação da zona de cisalhamento Porto-Tomar.



- - Fracturas preenchidas por quartzo
 - - Fracturas preenchidas por turmalina
 - ✱ - Fracturas preenchidas por caulino
 - +
- Outras ocorrências cartografadas

Figura 14 - Diagrama de pólos dos planos referente à totalidade das mediações efectuadas.

3.1.4. Discussão

As direcções de fracturação determinadas relacionam-se ou coincidem com a orientação das estruturas regionais da 3ª fase de deformação hercínica. A tectónica local está portanto condicionada, essencialmente, pelo desenvolvimento da Banda Blastomilonítica / Zona de Cisalhamento Porto-Tomar e, também, pela intrusão de corpos granitóides.

Parece ter havido a conjugação de dois campos de tensões principais. Por um lado, um campo de tensões regional que originou a família de fracturas com direcções compreendidas entre o NNW-SSE e o NW-SE. Estando este campo de tensões relacionado com a zona de cisalhamento Porto-Tomar, é provável que a família de fracturas NE-SW seja um sistema conjugado da primeira.

Por outro lado, um campo de tensões relacionado com a instalação dos granitóides (ou ortognaisses graníticos) que, no momento da ascensão magmática passa a ter a tensão máxima a exercer-se do encaixante para dentro da câmara magmática, com a consequente abertura de fracturas dispostas radialmente.

Capítulo 4

AMOSTRAGEM - MÉTODOS E CARACTERÍSTICAS

4.1. Recolha das amostras

A recolha das amostras foi efectuada em vários pontos do depósito, nos dois sectores anteriormente referidos, pontos esses seleccionados de modo a retratar as várias fácies existentes, bem como algumas ocorrências, mais ou menos isoladas, que eram importantes para o nosso estudo.

As amostras foram recolhidas com a ajuda de uma pá pequena ou do martelo de geólogo, dependendo do tipo de material, sendo guardadas em sacos de plástico, convenientemente fechados e referenciados, até ao respectivo tratamento laboratorial.

A quantidade de amostra recolhida esteve dependente do tipo de material, da especificidade do estudo pretendido e das análises que, à partida, se pretendiam realizar sobre cada uma, podendo variar de poucas gramas a vários quilogramas.

Não apresentamos uma carta de amostragem, uma vez que tal resultaria muito pouco significativo, dada a constante evolução morfológica das frentes de exploração devida à extracção do caulino. No entanto, nas figuras 15 e 16 são apresentados dois esboços representando os locais de recolha de algumas amostras.

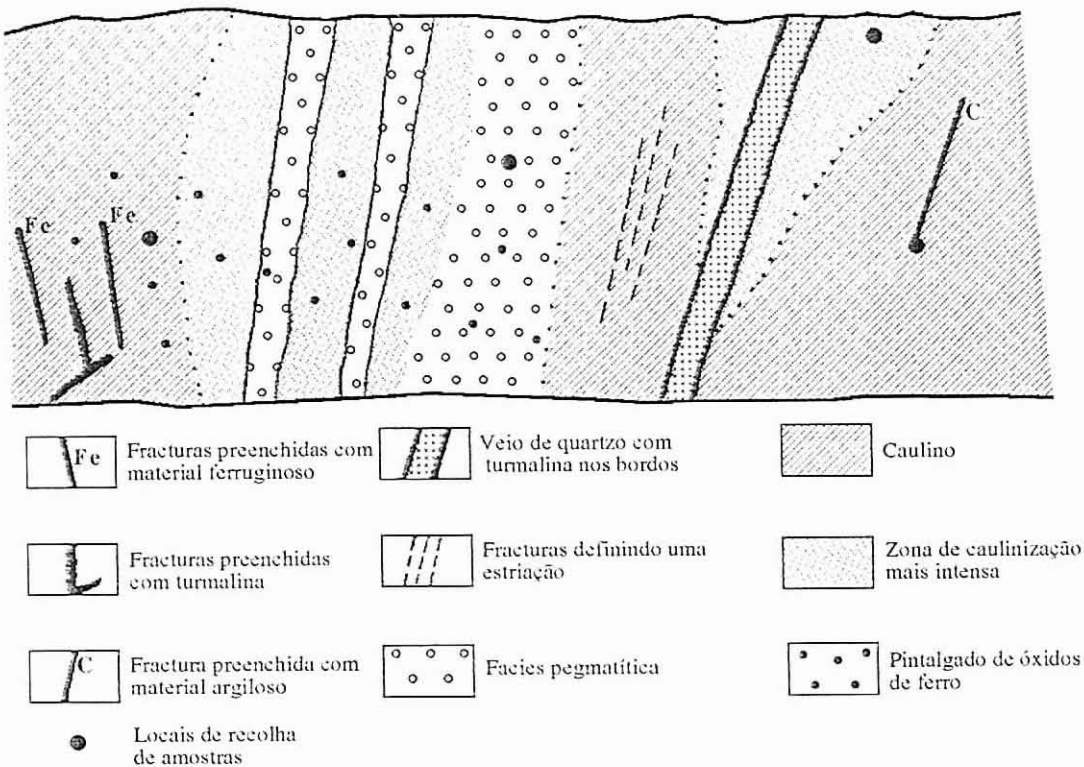


Figura 15 - Sector Norte - Representação esquemática de um dos locais de amostragem.

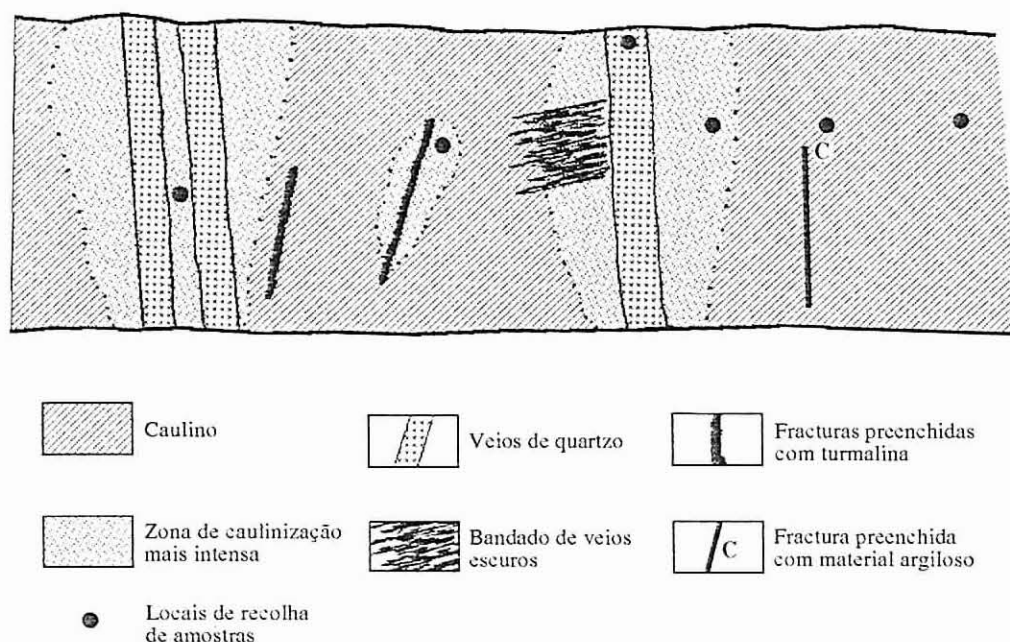


Figura 16 - Sector Sul - Representação esquemática de um dos locais de amostragem.



Fotografia 11 - Micaxisto regional, à direita, cuja textura apresenta um aspecto gnáissico, revelado pela orientação dos minerais.

No total foram recolhidas 23 amostras, sobre a maioria das quais se efectuaram diversos ensaios de laboratório, com vista à sua caracterização.

As fotografias que se seguem também representam locais onde se fez amostragem.



Fotografia 12 - Associação mineralógica do tipo *greisen*, com quartzo-moscovite-turmalina. As micas, de cor amarela, são por vezes muito finas, distinguindo-se só pelo brilho intenso.



Fotografia 13 - Veios preenchidos por material argiloso muito fino, rico em haloisite, atravessando o migmatito argilizado. Aos minerais argilosos associam-se por vezes os óxidos e hidróxidos de ferro, responsáveis pela cor amarela-acastanhada.

4.2. Características gerais das amostras

As amostras recolhidas dividem-se fundamentalmente em três grupos. Um deles é constituído pelas amostras de rochas que, embora alteradas, conservam as texturas típicas. Englobam-se aqui o xisto regional, o migmatito de grão mais fino e mais grosseiro, e a rocha gnaissóide, alterada, friável, mas em que a típica orientação dos cristais é ainda bem visível.

Outro grupo engloba as amostras correspondentes aos estádios mais avançados de alteração, como a alteração argílica avançada e o *greisen*. Amostras recolhidas nas zonas mais caulinizadas, nas fácies greisenizadas e nas fácies mais pegmatíticas que ocorrem nas imediações dos veios de quartzo, fazem parte deste agrupamento, bem como amostras do material argiloso que preenche algumas fracturas.

Por último, um grupo constituído pelas amostras de quartzo dos veios. Com estas amostras fez-se, entre outras investigações, um estudo de microtermometria de inclusões fluidas, para tirar conclusões acerca dos fluidos actuates na altura da formação dos cristais.

Os dois primeiros grupos destinam-se a fazer comparações das análises efectuadas nas amostras mais e menos alteradas, quer na rocha total quer em determinadas fases minerais, bem como a identificar os indícios que nos permitam classificar os diferentes tipos de alteração.

4.3. Tratamento preliminar das amostras

Cada análise a que as amostras são sujeitas exige a sua preparação de modo específico, adequado ao método. No entanto, há etapas anteriores a estas preparações, pelas quais quase todas as amostras tiveram que passar.

Um caso particular são as amostras dos veios de quartzo, destinadas essencialmente à execução de lâminas delgadas, para estudo petrográfico, e de superfícies polidas, para análise termométrica de inclusões fluidas.

Estas amostras foram apenas lavadas em água corrente, com o auxílio de uma escova de nylon e, posteriormente, secas numa estufa a 60° C.

As amostras em melhores condições (mais limpas e menos fracturadas) foram usadas para fazer as lâminas; as restantes foram guardadas para arquivo.

Posteriormente decidimos analisar as mesmas amostras por Difracção de Raios-X, para averiguar o tipo de quartzo. Para tal servimo-nos de parte da fracção restante da feitura das lâminas, que foi submetida a fragmentação e moagem, em aparelhos apropriados, com vista à obtenção de pó muito fino.

Associada aos veios de quartzo aparece, muitas vezes, a turmalina. Este mineral foi cuidadosamente separado do quartzo e posteriormente moído para análise.

As restantes amostras foram sujeitas a um peneiramento por via húmida, utilizando-se uma série de peneiros ASTM com malhas de 4 mm, 2 mm, 1 mm, 63 μ m e 38 μ m. Nas amostras menos grosseiras, o peneiro de malha 4 mm foi suprimido.

As diferentes fracções obtidas foram secas numa estufa, a temperatura não superior a 60° C, sendo então acondicionadas em recipientes estanques.

Das fracções superiores a 1 mm, das amostras convenientes, foram criteriosamente separadas, á lupa, as micas brancas.

Das fracções de granulometria mais grosseira, da fácies pegmatítica, foi também separado o feldspato. Um exemplar de maiores dimensões, permitiu a execução de uma lâmina delgada, para estudo petrográfico.

Estes minerais, mica e feldspato, foram então reduzidos a pó muito fino, num moínho de ágata.

Quanto aos minerais argilosos, é a fracção granulométrica inferior a 2 μ m que permite a sua identificação e caracterização.

Por sua vez, essa fracção foi obtida por sedimentação em água, a partir da fracção inferior a 38 μ m já separada, tendo por base a velocidade de sedimentação estabelecida pela Lei de Stokes, segundo a qual, uma esfera caindo livremente sob a influência da gravidade, através dum meio viscoso, atinge uma velocidade constante.



Assim é também calculado o tempo, em função de determinada altura de queda. As equações são as seguintes:

$$V = \frac{gD^2(\Delta d)}{18\eta} \Rightarrow t = \frac{18\eta h \times 10^8}{gD^2(\Delta d)}, \text{ em que:}$$

V é a velocidade em cm.s^{-1} ;

t é o tempo de sedimentação em s;

η é a viscosidade do fluido em poises;

h é a altura de queda em cm;

g é a aceleração da gravidade em cm.s^{-2} ;

D é o diâmetro de cada partícula;

Δd é a diferença entre a densidade das partículas e a densidade do fluido.

A Tabela 1 contém os tempos de sedimentação para partículas de caulinite com diâmetro esférico equivalente igual a $2 \mu\text{m}$, para uma altura de queda de 20 cm, em função das temperaturas mais comuns nos laboratórios, considerando para densidade da caulinite o valor $2,65 \text{ g/cm}^3$.

Temperatura (°C)	Tempo	
	horas	minutos
18°	16	23
19°	15	58
20°	15	35
21°	15	12
22°	14	51

Densidade da caulinite = $2,65 \text{ g/cm}^3$

Altura de queda = 20 cm

Tabela 1 - Tempos de sedimentação para partículas de caulinite com diâmetro esférico equivalente a $2 \mu\text{m}$, em função das temperaturas mais comuns nos laboratórios.

À dispersão de argila em água destilada tentou-se não adicionar desfloculante, para não interferir com as características químicas da amostra. A desfloculação era obtida previamente por agitação da mistura com um íman revestido, numa placa eléctrica magnética ligeiramente aquecida, embora não se obtivessem tão bons resultados.

Quando, ainda assim, o desfloculante foi necessário, usou-se hexametáfosfato de sódio de tipo comercial, vulgo “Calgon”.

A secagem desta fracção teve lugar a uma temperatura não superior a 60°C.

Algumas destas amostras foram ainda submetidas a um tratamento, com ditionito de sódio, para extracção dos óxidos e hidróxidos de ferro livres, o que contribui para uma melhor resolução dos difractogramas.

As amostras assim preparadas, foram então submetidas a várias técnicas de análise, tendo em vista a sua caracterização mineralógica e química.

Na figura 17 está representada esquematicamente a metodologia para a preparação e caracterização dos materiais recolhidos.

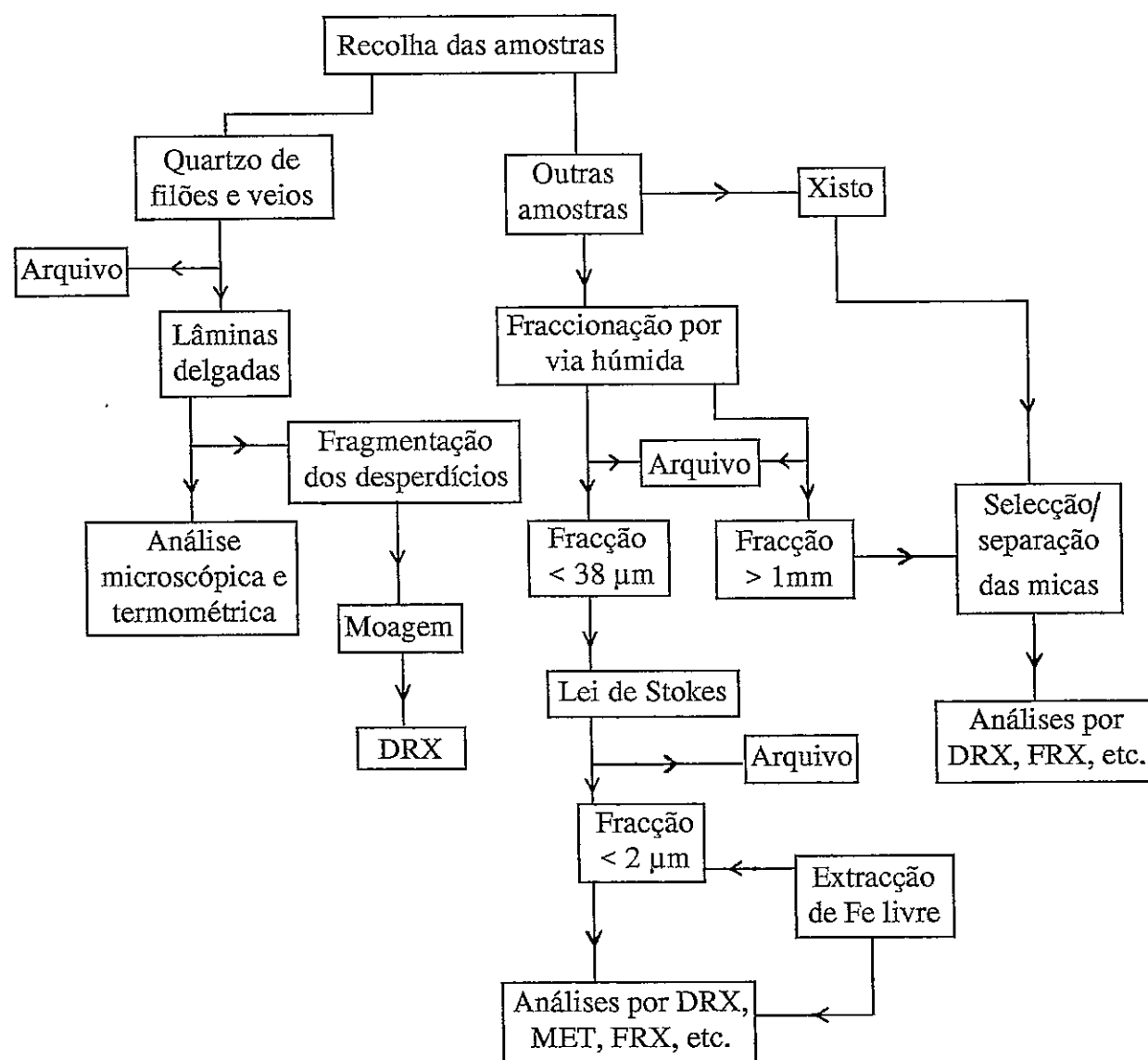


Figura 17 - Fluxograma representando a metodologia utilizada para a preparação e caracterização das amostras.

Capítulo 5

**TÉCNICAS LABORATORIAIS
DE ANÁLISE**

Com vista à caracterização dos materiais recolhidos, foram usadas diversas técnicas de análise, que a seguir são sucintamente descritas.

Mais detalhe foi prestado apenas, à parte referente ao estudo das inclusões fluidas. Aí, decidimos apresentar, antes do resumo da técnica usada, alguns fundamentos relativos ao significado, ocorrência, classificação e observação prévia das inclusões, uma vez que se trata de um importante campo de análise, ainda mal conhecido de muitos geólogos.

5.1. Análise mineralógica

A análise mineralógica destina-se a identificar e, se necessário, quantificar, as espécies minerais presentes numa amostra. A caracterização quanto aos aspectos estruturais e texturais é também considerada.

Para o efeito foram utilizadas várias técnicas de análise, nomeadamente a microscopia óptica de luz polarizada, a difracção de raios-x (DRX) e a microscopia electrónica de transmissão (MET).

Alguns tratamentos químicos e térmicos foram também utilizados para efeitos de análise mineralógica, apenas nas amostras referentes aos minerais de argila. Consistiram em tratar as amostras com ditionito de sódio, com vista à extracção do Fe livre, ou colocá-las numa atmosfera saturada de dimetilsulfóxido, para identificação de haloisite em presença de caulinite, seguindo-se neste último caso tratamentos térmicos a temperaturas sucessivamente mais elevadas. Estes procedimentos relacionam-se com a técnica da DRX e são por isso referidos na secção que à mesma se refere.

5.1.1. Microscopia óptica

Esta técnica consiste na observação de lâminas delgadas da amostra em estudo, com um microscópio de luz transmitida polarizada.

No caso presente, esta técnica, mais do que para a identificação de minerais, foi usada para a observação de aspectos relacionados com a textura dos minerais.

Assim, das muitas potencialidades oferecidas pelo microscópio utilizado, apenas se

fizeram observações com nicóis paralelos ou cruzados, e utilizaram-se lentes com diferentes poderes resolutores.

Foram efectuadas lâminas delgadas de três amostras de quartzo, provenientes de veios, e de uma amostra de feldspato.

Em particular interessava-nos a observação dos quartzos, uma vez que foram feitos nas mesmas amostras estudos de microtermometria, sendo os aspectos texturais importantes para a interpretação desses resultados.

No caso do feldspato, a observação ao microscópio serviu apenas para confirmar de que tipo se tratava.

5.1.2. Difracção de raios-x

Esta técnica permite a identificação e quantificação dos minerais ou fases cristalinas presentes numa amostra geológica.

No caso dos minerais argilosos, contribui ainda, quando da utilização de preparações adequadas, para o conhecimento dos respectivos defeitos estruturais, podendo avaliar-se, pela análise dos espectros, o grau de cristalinidade com base em determinados índices pré-estabelecidos.

A técnica tem ainda a vantagem de ser rápida e não destrutiva.

A difracção de raios-x foi usada no presente trabalho para o estudo das micas, dos feldspatos e dos minerais argilosos.

Nas análises efectuadas usou-se a radiação $K\alpha_{Cu}$, monocromatizada por filtro de Ni e cristal monocromatizador curvo de grafite, com velocidades de goniómetro e de papel de registo, respectivamente de $1^\circ (2\theta)/\text{minuto}$ e de $1\text{ cm}/\text{minuto}$.

O equipamento, da marca Philips, consta de quatro unidades - gerador (Pw1130/90), difractómetro (Pw 1050/70), microprocessador (Pw 1710) e registador (Pm 8203 A).

As amostras foram varridas no intervalo angular $2^\circ - 70^\circ (2\theta)$.

Os difractogramas obtidos foram interpretados com base na consulta dos ficheiros ASTM e de fichas e informações suplementares disponíveis em diversas publicações.

5.1.2.1. Preparação dos espécimes

A análise por DRX incidiu sobre pós muito finos, que foram obtidos pelos métodos descritos no Cap. 4 (secção 4.3.).

Cerca de 200 mg da amostra em pó são então colocados num porta amostras “standard” de alumínio, onde é ligeiramente comprimida, mas em condições que não promovam significativamente a orientação privilegiada dos cristais.

Para tal, a superfície do pó exposta ao feixe de raios-x não é a superfície que foi comprimida.

Para algumas amostras da fracção $< 2 \mu\text{m}$, das argilas ou minerais argilosos, fez-se também uma montagem privilegiando a orientação dos cristais, obtendo-se agregados orientados, uma vez que estes podem ser submetidos a tratamentos térmicos e químicos, muito importantes para a identificação e caracterização de certas espécies de minerais argilosos - filossilicatos, cujas morfologias e estruturas facilitam orientações privilegiadas segundo planos (001).

Interessou-nos particularmente a diferenciação entre caulinite e haloisite 7 \AA , que será tratada a seguir.

A preparação da amostra para a obtenção de agregados orientados exige que se faça uma suspensão relativamente concentrada do material em água destilada, sendo a concentração função do tratamento a que se pretende submeter o agregado orientado.

A suspensão, é levada a uma placa eléctrica durante aproximadamente 30 minutos a 80°C , agitando simultaneamente com o uso de um magnete, até se apresentar totalmente dispersa.

Dáí retira-se então, com uma pipeta, uma parte que se deposita sobre uma lâmina de vidro, devidamente seca e limpa, de dimensões $40 \times 25 \times 2 \text{ mm}$, a qual, por norma, fica totalmente coberta.

As preparações assim obtidas, secam na estufa, em cápsulas de Petri, a uma temperatura de $50^\circ - 60^\circ \text{C}$, durante um tempo não superior a 30 minutos.

5.1.2.2. Diferenciação entre caulinite e haloisite

Está bem estabelecido que existem duas formas de haloisite: uma menos hidratada, com composição próxima da da caulinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e com espaçamento basal (001) próximo dos 7,2 Å e, uma forma hidratada, cuja composição aproximada é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o espaçamento basal (001) próximo dos 10,1 Å.

Nesta base, há autores que defendem que a haloisite - 7 Å é uma forma de caulinite altamente desordenada. Brindley e Robinson (1948) assumiram que esta haloisite era o membro final das séries de ordem-desordem verificada no empilhamento das camadas estruturais da caulinite, mas esta continuidade é contestada por outros autores.

A identificação de haloisite pura por DRX é clara, mesmo quando o mineral aparece no estado desidratado. A haloisite 7 Å é facilmente reconhecida quando é o único componente ou quando é dominante. O espectro mostra de modo nítido as reflexões basais (001) e (002) típicas. A primeira ocorre aos 7,2-7,4 Å, frequentemente com uma assimetria distinta devida à difusão mais ampla do lado dos ângulos 2θ mais baixos, e a segunda ocorre aos 3,6 Å.

O espectro ou modelo de difracção é ainda caracterizado pela quase completa ausência de reflexões não basais, isto é, dos tipos (hk0) e (hkl), bem definidas, as quais são geralmente substituídas por bandas muitíssimo difusas. No entanto a reflexão (02,11), à qual correspondem ~ 4,43 Å é, frequentemente, mais forte do que a reflexão (001), atribuindo-se este facto à morfologia não planar do mineral, que é de facto tubular.

Problemas na interpretação dos difractogramas surgem quando a caulinite está presente juntamente com a haloisite. Brindley e Santos (1963) mostraram que grandes proporções de haloisite podem passar despercebidas na presença de caulinite, principalmente se esta for bem cristalizada, sendo o espectro da mistura interpretado como pertencendo a uma caulinite mais ou menos desordenada.

Assim, quando o espectro de DRX faz suspeitar a presença de uma mistura,

caulinite + halosite - 7 \AA , com base no aparecimento da reflexão (001), correspondente a $7,14 \text{ \AA}$, ligeiramente assimétrica e da reflexão (02,11), correspondente a $4,46 \text{ \AA}$, mais intensa do que a seguinte ($\sim 4,35 \text{ \AA}$), o modelo de difracção do espécime não orientado pode ser visto apenas como uma primeira aproximação.

Neste caso, a presença de halosite pode ser confirmada por Microscopia Electrónica de Transmissão (MET) ou por tratamentos químicos, estes últimos realizados normalmente sobre espécimes orientados.

Nos últimos anos, têm sido desenvolvidos tratamentos baseados na formação de complexos de intercalação, os quais se têm mostrado úteis para a distinção dos diferentes minerais do grupo da caulinite presentes numa mesma amostra.

Das várias moléculas orgânicas, altamente polares, que têm sido usadas para o efeito, escolhemos as correspondentes ao dimetilsulfóxido (DSMO), uma vez que a intercalação com estas moléculas constitui um teste rápido e simples para distinguir a halosite da caulinite.

Após a intercalação, a halosite, caso esteja presente, dá origem a um pico situado por volta dos 11 \AA , enquanto que a caulinite não expande além dos $7,2 \text{ \AA}$. As proporções relativas de halosite e caulinite na amostra estão relacionadas com as intensidades dos respectivos picos.

Para criar uma atmosfera saturada em DSMO, verte-se este líquido num excicador, que é mantido hermeticamente fechado.

Os agregados orientados, preparados como foi descrito anteriormente, depois de retirados da estufa introduzem-se de imediato no excicador contendo o DSMO, pousando-os na placa cerâmica.

Passadas 24 horas retiram-se as lâminas do excicador e passam-se logo de seguida no difractómetro de raios-x.

Um varrimento dos 2° aos 30° (2θ) é suficiente, dado o interesse particular em observar as modificações da intensidade e do perfil das reflexões (001) e (002).

5.1.2.3. Avaliação da cristalinidade da caulinite

A Difracção de Raios-X e a Espectrometria de Absorção de Infra-Vermelhos (EAI) são as técnicas correntemente usadas com vista à identificação, caracterização e quantificação dos defeitos estruturais nos minerais argilosos. A perfeição-imperfeição cristalina, é normalmente referida como ordem-desordem estrutural (O-D) ou cristalinidade. Nos minerais argilosos, porém, além da O-D atômica que é comum a outros minerais, muitos outros tipos de defeitos podem ocorrer, como por exemplo, variações no modo de empilhamento das camadas estruturais, devidas a translações ou rotações aleatórias.

Convém ainda referir que o termo “cristalinidade” pode ser sinónimo de perfeição relativamente à morfologia dos cristais, facto que nem sempre reflete a perfeição estrutural dos mesmos (Gomes, 1988).

Contudo, é inegável que o termo “cristalinidade” é o que tem uso mais comum, sendo por isso esta a terminologia adoptada no presente trabalho.

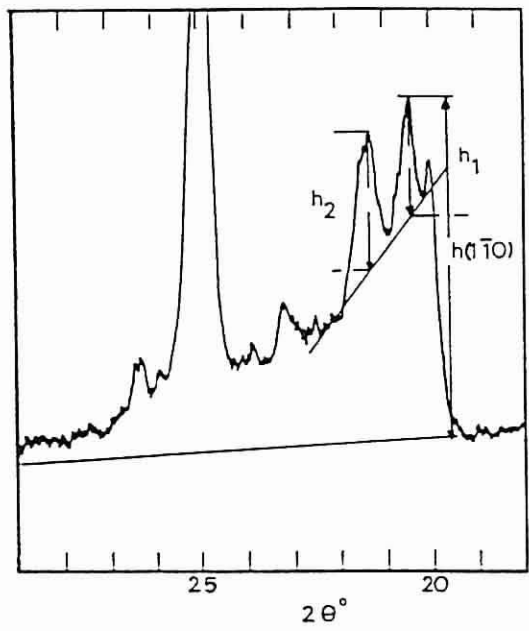
Vários índices têm sido estabelecidos para expressar a cristalinidade, com base na análise dos modelos de difracção de raios-x, tendo em conta a forma (agudez, abertura e assimetria) dos máximos de difracção e, a resolução, ocorrência ou ausência de certos máximos.

De entre os vários índices conhecidos, só avaliámos o índice de cristalinidade de Hinckley (ICH) e o índice de triclinicidade (IT).

. Índice de Cristalinidade de Hinckley (ICH)

Este índice é, sem dúvida, o de uso mais comum, sendo também considerado o que melhor reflete a O-D estrutural global da caulinite. Isto porque na sua expressão participam intensidades de máximos de difracção correspondentes a famílias de planos reticulares de todos os tipos: (hkl), (hk0) e (0k0).

O cálculo do ICH está esquematizado na figura 18, enquanto que a classificação da caulinite com base nesse cálculo é apresentada na tabela 2.



$$ICH = \frac{h_1 + h_2}{h(110)}$$

Figura 18 - Representação esquemática da determinação do índice de Hinckley (Brindley e Brown, 1980).

Índice de cristalinidade de Inckley ICH	Cristalinidade da caulinite
ICH > 1	Elevada
0,75 < ICH < 1	Boa
0,50 < ICH < 0,75	Média
0,25 < ICH < 0,50	Fraca
ICH < 0,25	Muito fraca

Tabela 2 - Classificação da caulinite quanto ao grau de cristalinidade, em função do índice de Hinckley (segundo Hinckley, 1963).

Assim, com base no ICH as caulinites classificam-se em caulinites com cristalinidade elevada, boa, média, fraca e muito fraca, variando o índice de valores superiores a 1 a valores inferiores a 0,25.

Índice de Triclinidade (IT) - (131) ↔ (1̄31):

Este índice exprime a resolução ou separação, em graus 2θ, entre as reflexões (131) e (1̄31). As caulinites estruturalmente mais perfeitas têm simetria triclinica, enquanto que,

as estruturalmente mais desordenadas evidenciam simetria que se aproxima da monoclinica, sendo as reflexões (131) e ($\bar{1}\bar{3}1$) bem definidas e resolvidas nas primeiras e evidenciando tendência a coalescer nas segundas.

A intensidade, perfil e resolução das reflexões (131) e ($\bar{1}\bar{3}1$), devido ao facto destes serem planos estruturais do mesmo tipo (hkl), refletem a organização estrutural da caulinite, sendo a sua separação uma indicação da simetria da célula unitária. Em consequência deste facto, este índice pode ser considerado como um coeficiente ou índice de triclinicidade (Gomes, 1979).

Na Tabela 3 está representada a classificação da caulinite quanto ao grau de cristalinidade, com base em intervalos de valores apresentados por este índice.

(131) \leftrightarrow ($\bar{1}\bar{3}1$)	Grau de cristalinidade da caulinite
0,8 a 0,95	bem cristalizada
0,6 a 0,8	cristalinidade média
< 0,6	mal cristalizada

Tabela 3 - Classificação da caulinite quanto ao grau de cristalinidade, com base no índice de triclinicidade (segundo Gomes, 1979).

5.1.3. Microscopia electrónica de transmissão (MET)

5.1.3.1. Princípios da técnica e seu uso no estudo dos minerais argilosos

A microscopia electrónica, quer seja de transmissão ou de varrimento, é a técnica indicada para o estudo dos tamanhos e formas dos cristais individuais dos minerais argilosos, sendo essa a finalidade com que foi utilizada no presente estudo. Essas informações são muito importantes para o entendimento da génese e diagénese desses minerais, bem como da reologia do sistema argila-água.

O microscópio electrónico de transmissão, como o nome sugere, faz o exame dos espécimes transmitindo electrões através dos mesmos. As lentes usadas são electromagnéticas.

Os minerais argilosos estão bem ajustados à examinação por MET, uma vez que a maioria dos espécimes são compostos por partículas com dimensões que se situam no intervalo de magnificação operativo óptimo destes instrumentos.

O sistema de formação de imagens no microscópio electrónico é análogo ao do microscópio óptico.

O contraste das microfotografias obtidas é produzido pela variação da densidade electrónica no espécime. Áreas com elevada densidade electrónica difundem e absorvem mais o feixe electrónico e por isso aparecem escuras, enquanto que áreas de baixa densidade electrónica aparecem iluminadas. Para partículas argilosas de composição relativamente uniforme, as partículas mais espessas aparecem mais escuras do que as mais finas. Similarmente, áreas onde estão presentes elementos com número atómico elevado são mais escuras do que aquelas que são constituídas por elementos com número atómico mais baixo.

A microscopia electrónica de transmissão permite assim observar que o mesmo mineral argiloso pode, de amostra para amostra ou até na mesma amostra, apresentar variações morfológicas, que estão muitas vezes relacionadas com a O-D das suas estruturas cristalinas. Permite também avaliar a dimensão das partículas e ainda detectar a presença de pequenas impurezas. Fornece portanto valiosas informações, numa escala que não é acessível a outras técnicas analíticas.

5.1.3.2. Preparação dos espécimes

A fracção inferior a 2µm é adequada para a aplicação desta técnica.

Prepara-se uma suspensão da amostra em água destilada, dispersando-a com a ajuda de agitadores mecânicos ou de ultrassons e, se necessário, adicionando um desfloculante.

Com a ajuda de uma pipeta de ponta muito fina, deposita-se uma gota da suspensão sobre uma grelha de cobre com diâmetro de 3 mm e 300 ou 400 mesh, sobre a qual se

deposita previamente uma fina película de carbono. A gota tem que secar antes da preparação ser levada ao aparelho.

5.1.3.3. Identificação e caracterização dos minerais

Dos minerais do grupo da caulinite, é comum encontrar-se a própria caulinite, com diferentes graus de ordem estrutural ou cristalinidade, e a haloisite, também com diferentes graus de ordem estrutural. A diquite é rara e a nacrite ainda mais rara, razão pela qual vamos referir-nos apenas aos dois primeiros, até porque os outros polimorfos referidos com pouca probabilidade ocorrerão no depósito de caulino em estudo.

A caulinite bem cristalizada é geralmente evidente quando analisada por MET. Consiste em partículas hexagonais com limites bem definidos e frequentemente bem desenvolvidas, por vezes alongadas. O tamanho das partículas é variável mas frequentemente situa-se no intervalo 0,5 - 2 μm , sendo também variável a sua espessura.

A caulinite desordenada é geralmente constituída por partículas lamelares com limites menos bem definidos ou irregulares, e menos bem desenvolvidas. Quando ocorre em partículas cuja forma se aproxima da hexagonal, são menos desenvolvidas do que no caso do mineral estruturalmente bem ordenado. As suas partículas tendem a ser mais finas do que as da caulinite bem ordenada e por vezes têm tendência a enrolar.

No entanto, não há uma correspondência absoluta entre a ordem estrutural e a perfeição morfológica nas caulinites (Robertson e al., 1954).

A haloisite exibe uma considerável variabilidade morfológica mas, a sua forma mais comum consiste em partículas finas tubulares ou cilíndricas, alongadas. Tubos que parecem desenrolar-se ou partidos longitudinalmente (forma de calha) são também frequentes.

Normalmente, a morfologia da haloisite é suficientemente distinta da dos outros minerais do grupo da caulinite para que as observações por MET resultem como totalmente diagnósticas.

5.2. Análise química

A análise química é essencial à caracterização dos materiais em estudo. A identificação e a avaliação quantitativa dos elementos químicos presentes numa amostra é fundamental para esclarecer determinadas questões acerca da sua génese, para além de contribuir para uma melhor compreensão dos resultados obtidos por outras técnicas analíticas.

Por outro lado, os resultados obtidos por intermédio da aplicação de outras técnicas, também ajudam a interpretar os dados da análise química, sendo pois conveniente que todos os resultados sejam analisados em paralelo e, uns sem os outros, tantas vezes, seriam por certo insuficientes.

Dependendo dos elementos a analisar, tiveram que ser usados diferentes métodos, uns incidindo sobre espécimes sólidos (sob a forma de vidros provenientes de fusão, tendo em vista uma dispersão mais homogénea dos elementos químicos, ou sob a forma de pós prensados) e outros sobre espécimes em solução.

A preparação de soluções pressupõe a decomposição química da amostra a analisar. Esta decomposição é um passo importante na análise de uma amostra geoquímica, uma vez que a complexidade dos materiais geológicos exige que se seleccione a técnica de decomposição que melhor se adapte às características da amostra e aos objectivos da análise (Chao e Sanzalone, 1992).

5.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios-x

5.2.1.1. Princípios da técnica

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é a técnica correntemente utilizada na determinação dos elementos químicos em amostras de minerais e rochas, tratando-se de uma técnica rápida e bastante precisa.

Os equipamentos de que hoje se dispõe permitem determinar, na maioria dos casos,

elementos químicos com número atómico superior a 6, em concentrações que vão dos 100% a poucos ppm. No entanto, o equipamento por nós utilizado (Philips PW 1410/00) só permite a detecção e quantificação de forma segura de elementos com número atómico superior a 10.

Mesmo assim há ainda algumas limitações, quanto à precisão, no que respeita à análise do Na e do K (números atómicos 11 e 12), razão pela qual estes elementos foram analisados por espectrofotometria de chama.

A base da FRX consiste em excitar os elementos químicos presentes numa amostra, por meio de um feixe policromático de raios-x com energia conveniente. A interferência destes raios-x com os elementos químicos presentes na amostra faz com que estes emitam radiações características (secundárias ou de fluorescência). Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores, de modo a que possam ser resolvidas e depois captadas por detectores dos tipos proporcional e de cintilações.

A fluorescência de raios-x não é um método analítico absoluto. Assim sendo, determina-se a concentração de um determinado elemento por comparação da intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema, com a intensidade da mesma radiação numa amostra padrão contendo o mesmo elemento em quantidade conhecida (método do padrão interno).

As curvas de calibração são obtidas elaborando um gráfico em que, no eixo das abcissas figura a relação intensidade do elemento na amostra problema/intensidade do elemento na amostra padrão e, no eixo das ordenadas, consta a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão.

Desde que seja escolhido o padrão correcto, a precisão do método depende apenas da precisão das concentrações na amostra de referência.

5.2.1.2. Preparação das amostras

A preparação das amostras a analisar é diferente consoante se pretendem determinar elementos maiores ou elementos menores. No entanto, uma primeira fase envolve, em

ambos os casos, a obtenção de uma fracção de granulometria inferior a 200 mesh e a secagem numa estufa a 110° C.

A determinação de **elementos maiores** faz-se num vidro obtido por fusão da amostra.

Num cadinho de platina apropriado misturam-se um grama de amostra e cinco gramas e meio de fundente (mistura de metaborato e tetraborato de lítio, na razão de 34:66, respectivamente).

O cadinho é então introduzido num aparelho (PERL'X3, da Philips) que, segundo instruções programáveis, faz a fusão da mistura, que é vazada em seguida para um prato, também de platina, que funciona como suporte e molde. Quando arrefece, o disco assim obtido destaca-se facilmente do prato.

No disco de vidro a distribuição dos elementos químicos é homogénea, não se pondo o problema da representatividade da fina camada do espécime que será interferida pelos raios-x. No presente trabalho, com o tipo de preparação referida, foram quantificados os seguintes elementos: Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg e Ca.

Para a determinação de **elementos menores**, executa-se uma pastilha prensada.

A cerca de 10g de amostra, em pó, adicionam-se nove gotas de aglutinante, misturando-se tudo muito bem com a ajuda de uma vareta de vidro. O aglutinante usado foi uma solução de Moviol a 2%.

O preparado assim obtido é introduzido num molde metálico que se leva a uma prensa, onde é submetido a uma força de 15 toneladas durante um tempo mínimo de 30 segundos.

Uma vez retirada do molde, a amostra está pronta a ser analisada.

5.2.2. Fotometria de chama

5.2.2.1. Princípios da técnica

A espectrofotometria de chama foi utilizada no presente trabalho para a determinação de Sódio e Potássio.

A análise incide sobre uma solução do espécime que, num fotómetro de chama, é atomizada por uma chama de acetileno. A energia assim transmitida aos átomos faz com que os seus electrões se transfiram para níveis com energia mais elevada. No regresso aos respectivos estados fundamentais, os electrões emitem energia com comprimentos de onda característicos da natureza dos átomos. Estas radiações incidem sobre uma célula fotoelétrica, produzindo-se uma corrente eléctrica cuja intensidade é proporcional à da radiação. Esta corrente é amplificada e medida por intermédio de um galvanómetro, sendo as leituras proporcionais às concentrações dos elementos a determinar.

As concentrações de Na e K são calculadas a partir de curvas de calibração elaboradas com duas gamas adequadas de padrões, uma para o sódio e outra para o potássio.

Cada gama é constituída por amostras padrão com concentrações crescentes de 1,3,5,7 e 10 ppm.

No fotómetro de chama, no caso vertente da marca Corning, modelo 400, lêem-se os valores de absorvância correpondentes às referidas concentrações, a partir dos quais se elabora um gráfico com as rectas de calibração respectivas.

As leituras correspondentes à amostra a analisar são então efectuadas, projectando-se depois os valores de absorvância nos gráficos já referidos, calculando-se assim os valores das concentrações de Na e K.

5.2.2.2. Preparação da solução

À amostra em pó (entre 0,1 e 0,3 g), colocada num cadinho de Teflon, adicionam-se 5 ml de HF e 10 ml de uma mistura ácida - H_2SO_4 (1:1) + $\text{HNO}_3(\text{C})$ + H_2O (destilada).

Esta preparação é levada à secura a 150°C numa placa eléctrica. Juntam-se depois mais 10 ml da mesma mistura e leva-se de novo à secura. A retoma é feita dissolvendo o resíduo em 15 ml de solução de HNO_3 (1:19) e filtrando para um balão volumétrico de 250 ml, completando-se a capacidade deste balão com água desionizada.

5.2.3. Perda ao rubro

A amostra a analisar, em pó, é previamente seca a 110° C. Dela retira-se uma toma de cerca de um grama para um cadinho de porcelana, previamente calcinado e de peso conhecido, que é sujeita a tratamento térmico numa mufla a 1100° C durante uma hora.

O cadinho é então retirado e arrefece à temperatura ambiente num excicador, obtendo-se por pesagem o peso da amostra calcinada.

A perda ao rubro é dada pela expressão:

$$\% \text{ de perda ao rubro} = \frac{\text{peso da amostra calcinada}}{\text{peso da amostra seca}} \times 100$$

5.2.4. Método dos eléctrodos selectivos

Este método foi usado para a determinação do flúor nas amostras de micas, previamente reduzidas a pó muito fino, incidindo a análise sobre espécimes em solução.

5.2.4.1. Preparação da solução

Num cadinho de platina juntam-se 0,5 g de amostra moída e 2 g de fundente (carbonato de Na puro e óxido de zinco, na razão de 2:1), misturando cuidadosamente. Este preparado vai então a uma mufla a 950°C, durante 30 minutos.

Depois de arrefecer adicionam-se 20ml de água desionizada e três gotas de álcool etílico, levando-se a seguir à placa eléctrica.

Quando ferver aguarda-se 1 minuto e retira-se, esperando depois pelo menos uma hora até que se dissolva o material solúvel. A solução é então filtrada para um copo de polipropileno, completando-se o volume até 100 ml com água desionizada.

Para determinar o flúor usa-se uma alíquota de 50 ml, à qual se adicionam 8 ml de solução de ácido cítrico a 10%, para expelir a maior parte do CO₂ e acidificar levemente a solução, levando depois ao volume de cerca de 90 ml com água desionizada.

Aguarda-se pelo menos uma hora para completa complexação do alumínio, após o que se verifica o pH, ajustando-o a 5,5 - 6,5 com solução de ácido cítrico, completando então o volume com água desionizada até aos 100 ml.

5.2.4.2. Determinação do flúor

O eléctrodo de medição de pH é substituído pelo eléctrodo selectivo de flúor, e as leituras far-se-ão agora em milivoltes.

Entre o eléctrodo de fluor e o eléctrodo de referência, também introduzido na solução, há uma diferença de potencial “standard”, que vai variar quando o eléctrodo selectivo de flúor adsorver o elemento, na sua forma iónica.

O que se mede de facto, é a actividade do fluoreto-ião, sob a forma de diferença de potencial entre o valor registado pelo eléctrodo selectivo de flúor e o que é dado pelo eléctrodo de referência. Para isso, é necessário que a solução esteja permanentemente em agitação, o que se consegue com um agitador magnético, depois de juntar à solução um íman revestido.

Os valores de diferença de potencial são convertidos nos valores correspondentes de concentração, por aplicação da expressão seguinte:

$$[F] = -26,549 \cdot \ln(\Delta p) + 118,71, \text{ em que:}$$

[F] é a concentração de F, em ppm;

Δp é a diferença de potencial registada, em mv; e

ln é a função logarítmica normal.

5.2.4.3. Preparação dos padrões

Prepara-se uma gama de padrões com concentrações crescentes de 0,1 ppm, 1 ppm e 10 ppm de flúor, a partir de uma solução de 1000 ppm em flúor.

Na verdade, o usual é preparar uma solução de 100 ppm em flúor, e a partir desta preparar as outras, de concentrações mais baixas.

Em três copos graduados coloca-se 1 g de fundente e 10 ml da solução de ácido cítrico a 10%. De cada padrão retiram-se 50 ml que se adicionam, respectivamente, aos diferentes copos, sujeitando-se estas soluções ao mesmo tratamento das amostras.

A recta de calibração assim obtida para esta análise tinha um coeficiente de correlação $r = 0,9989$.

5.2.5. Espectrofotometria de plasma acoplado induzido (ICP)

Este método de análise baseia-se no mesmo princípio da fotometria de chama: quando os átomos ou iões de um elemento são excitados por uma fonte térmica, os seus electrões mudam de orbital. Ao regressarem ao estado fundamental libertam a energia correspondente à transição sob a forma de radiação, com um comprimento de onda característico de cada elemento. A diferença é que por fotometria só se conseguem determinar os elementos alcalinos, mais facilmente excitáveis, enquanto que por ICP se determinam quase todos os elementos, uma vez que a temperatura a que a amostra é submetida, é suficiente para excitar qualquer elemento.

As análises por ICP consistem em introduzir as amostras a analisar num plasma de argon induzido por alta frequência. O equipamento usado neste ensaio foi o Jobin Yvon JY 70 Plus, que incorpora o gerador de plasma e a óptica.

Por definição, plasma é um gás no qual parte dos átomos ou moléculas estão no estado iónico.

A energia requerida para fazer os electrões mudar de orbital atómica é fornecida por um gerador de plasma.

O mecanismo é formado por três tubos concêntricos dos quais dois (os exteriores)

são em quartzo e o central em alumina. Entre os dois tubos de quartzo passa um fluxo de argon que vai ser o suporte do plasma.

O conjunto está rodeado por uma espira (bobina de indução), por onde se faz passar uma corrente alterna de alta frequência (40,16 Mhz), gerando-se por indução um campo magnético de alta frequência. Este campo gera, no fluxo de gás, correntes eléctricas alternas, e a resistência eléctrica (ohmica) do gás (mau condutor) gera calor. O plasma resultante pode atingir temperaturas da ordem dos 5000 a 10000° K, dependendo da zona. A fusão do tubo de quartzo é evitada pelo próprio fluxo de gás do plasma.

A amostra, em solução, entra neste circuito por um tubo capilar, sendo enviada para o nebulizador, onde se forma uma nuvem de aerossol (amostra + gás transportador). Já sob esta forma, a amostra ascende no sistema e penetra no plasma, onde é reduzida ao estado de átomos individuais e iões, a uma temperatura de 5000 a 7000 ° K (ver figura 19).

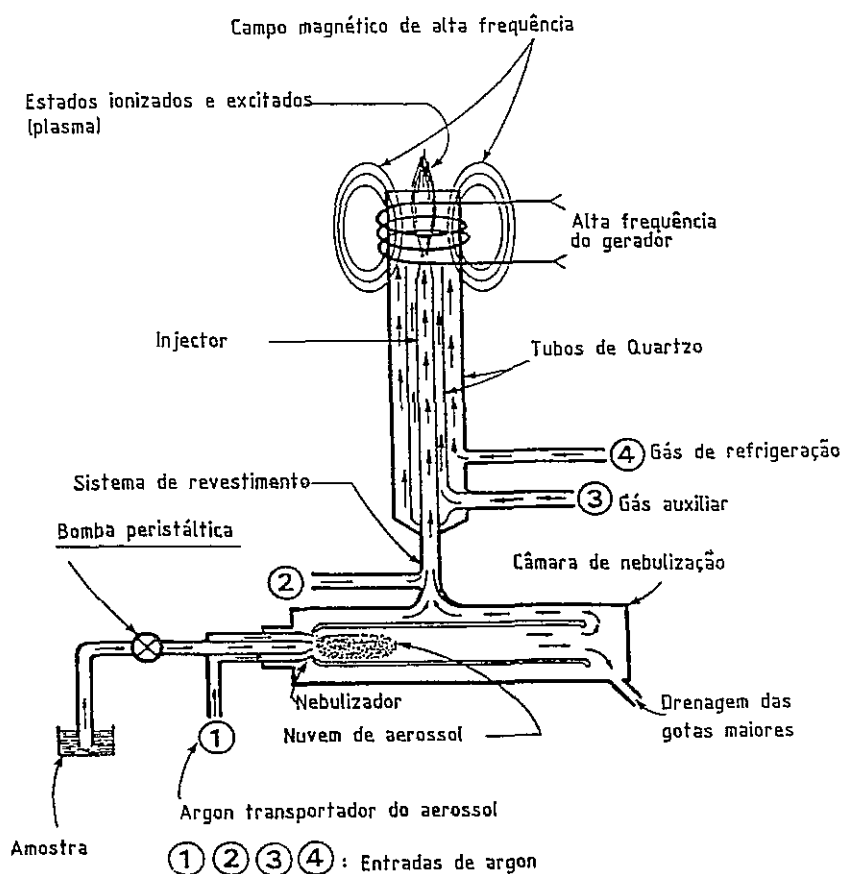


Figura 19 - Representação esquemática do funcionamento do gerador de plasma usado no ensaio ICP.

Quando estes átomos e iões são excitados pelo plasma, reemitem a energia adquirida sob a forma de luz, constituída por comprimentos de onda característicos dos elementos presentes. A emissão pode ser atómica ou iónica, o que dá origem a um espectro complicado, que exige uma óptica com grande poder de resolução. A discriminação destes comprimentos de onda é levada a cabo por um sistema óptico sequencial, constituído por um monocromador de alta resolução.

O feixe de luz branca, é separado nas suas linhas componentes por meio de uma rede de difracção rotativa.

Estas linhas são enviadas para a saída, atrás da qual se encontra um fotomultiplicador que recebe esta radiação e a transforma em sinais eléctricos, que são canalizados para o sistema de processamento de dados (figura 20).

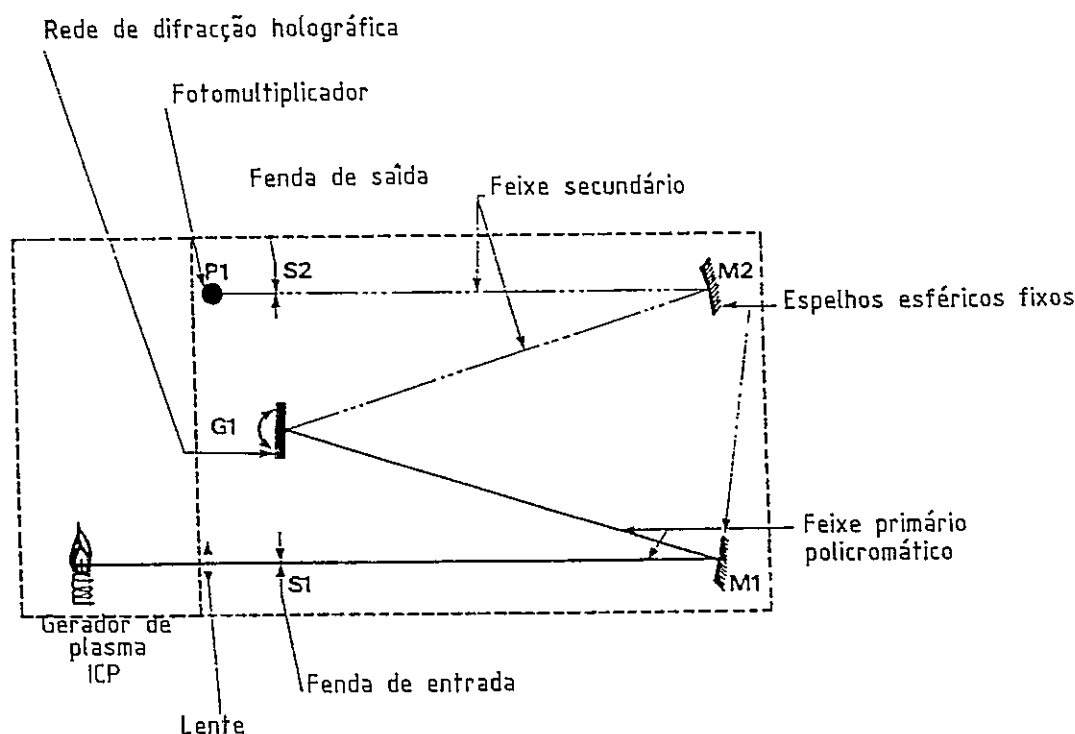


Figura 20 - Representação esquemática do sistema óptico sequencial (monocromador de alta resolução).

O comprimento de onda que atinge o fotomultiplicador depende da posição da rede de difracção, que pode rodar, varrendo o espectro UV - visível (170nm~800nm).

Cada feixe de luz que sai do monocromador é característico do elemento analisado, sendo esta a base da análise qualitativa.

A intensidade da radiação com λ característico de um elemento, é directamente proporcional à concentração desse elemento na amostra, permitindo assim a análise quantitativa.

As curvas de calibração para cada elemento são previamente introduzidas no sistema.

5.2.5.1. Preparação de espécimes

As amostras a analisar consistiram em micas e turmalina, que foram reduzidas a pó muito fino, num moinho de ágata.

O elemento que se analisou por este método foi o Boro.

Numa primeira fase obtiveram-se vidros provenientes de fusão, usando-se como fundente o Carbonato de Sódio Anidro. Algumas amostras foram fundidas no aparelho PERL'X3, como para a FRX, usando-se 1 g de amostra para 9 g de fundente. Outras amostras foram fundidas pelo método clássico, sendo a mistura introduzida num cadinho de platina mas depois aquecida em queimadores de gás, sucessivamente mais potentes. Neste último caso usaram-se 0,5 g de amostra e 4,5 g de fundente, sendo o líquido da fusão mexido com um fio de platina para uma boa homogeneização.

Os vidros assim obtidos foram dissolvidos em 10 ml de ácido nítrico 4N.

A solução resultante foi filtrada, lavando-se bem o filtro e o resíduo com água antes de abandoná-los. O volume foi completado até aos 50 ml com água desionizada.

No processo foram usados exclusivamente copos graduados, varetas, funis e balões em polipropileno, para se evitarem as contaminações com Boro proveniente dos vidros de laboratório.

5.2.6. Espectrofotometria de absorção atômica

A espectrofotometria de absorção atômica tem fundamento na absorção da energia radiante, nas zonas do visível e do ultra-violeta, por átomos neutros no estado gasoso. Essencialmente, trata-se duma técnica que permite a análise quantitativa de elementos, com limites de detecção da ordem de alguns ppm, para os métodos com chama.

Não é uma técnica muito conveniente para fazer a identificação exaustiva de várias espécies em solução, uma vez que para detectar cada uma delas é necessário o uso de uma lâmpada emissora específica, que deve ter um período de aquecimento mais ou menos longo.

No presente trabalho, esta técnica foi usada para determinar quantitativamente o lítio em amostras de micas.

A determinação dos teores de elementos químicos presentes numa amostra, utilizando a espectrofotometria de absorção atômica, é de uso corrente em Geologia, mas também noutros ramos da ciência. O método revela grande precisão, interferências mínimas (incluindo as espectrais) e um procedimento analítico simples e rápido.

O processo de análise envolve a conversão de moléculas ou iões em átomos livres (no estado fundamental) e a medição da radiação absorvida por esses átomos.

A solução que contém o elemento a ser determinado é convertida num aerossol por intermédio de um componente do espectrofotómetro denominado atomizador. O aerossol é arrastado para o queimador e daí para a chama. Aí, as gotas são secas, o resíduo é fundido e depois vaporizado. Dá-se então a dissociação dos compostos e por último a libertação dos átomos que, no estado livre, serão os responsáveis pela absorção.

Durante o processo de absorção, os electrões de valência exteriores transitam para orbitais mais elevadas, ficando o átomo excitado. As riscas espectrais resultantes dessa transição, dita de ressonância, são características de cada elemento individual e, são as mais usadas em espectrofotometria de absorção atômica, por serem as mais intensas.

Na figura 21 está esquematizado um espectrofotómetro de absorção atômica, onde se identificam cinco componentes principais: a fonte de radiação, o sistema nebulizador-

queimador, o monocromador, o fotomultiplicador e o sistema de medida da corrente eléctrica (que o fotomultiplicador emite).

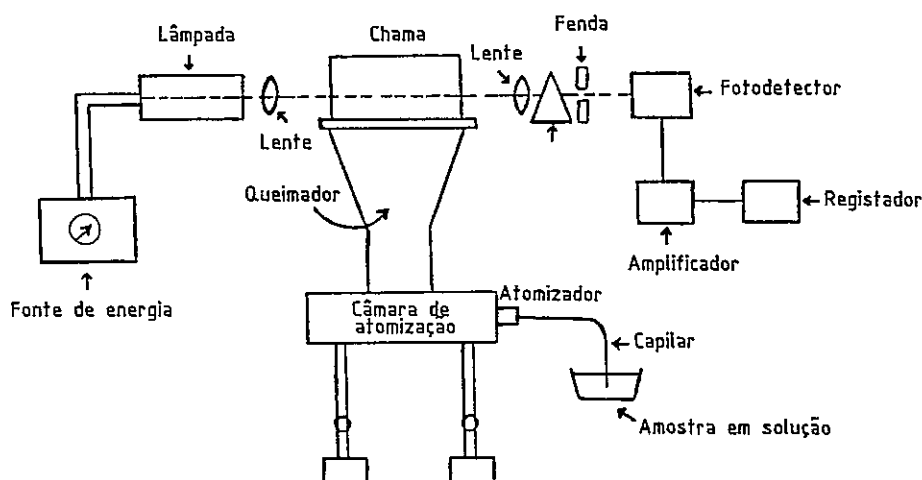


Figura 21 - Representação esquemática de um Espectrofotômetro de absorção atômica.

Quanto à fonte de radiação, é importante que esta emita um nível de radiação uniforme e constante, devendo produzir um espectro tanto quanto possível monocromático, com o mínimo de interferências (Kahn, 1968). Isto consegue-se obter com lâmpadas de cátodo oco. O máximo de emissão destas lâmpadas é atingido somente após 15 a 30 minutos de funcionamento, utilizando a intensidade de corrente recomendada.

A função do monocromador, de alta resolução, é isolar a linha de ressonância do elemento e focá-la no fotomultiplicador.

O aparelho utilizado neste trabalho é da marca GBC, modelo 906AA, tratando-se de um equipamento de feixe simples, fazendo-se a análise com chama de mistura ar-acetileno, que atinge uma temperatura de 2300° C, aproximadamente.

A absorção atômica não dá valores absolutos de absorvância. As análises fazem-se comparando-se, nas mesmas condições, a absorvância da solução em estudo com as de soluções de referência, de composição conhecida.

A técnica mais simples e rápida, e que foi usada neste trabalho, consiste no uso de

uma recta de calibração, em que se usam padrões preparados a partir de uma “solução - mãe”. Uma vez lida a absorvância da amostra, cujo valor deve estar entre os dos padrões, determina-se a concentração do elemento.

A qualidade dos padrões tem uma influência considerável na exactidão da técnica, devendo utilizar-se na sua preparação soluções muito puras.

5.2.6.1. Preparação das amostras

De cada amostra em pó pesa-se 1 grama, num cadinho de Teflon, após o que se adiciona uma mistura triácida constituída por 3 ml de HCl, 2 ml de HNO₃ e 1 ml de HF.

As amostras são então levadas à secura numa placa eléctrica, à temperatura de 100°C.

A retoma do resíduo é efectuada com 10 ml de HNO₃ 4N, sendo a mistura submetida a ligeiro aquecimento numa placa eléctrica, para facilitar o processo de dissolução. O preparado obtido é filtrado para balões de 25 ml, completando-se este volume com água desmineralizada. A solução final, sobre a qual vai incidir a análise, apresenta portanto uma diluição de 25 vezes.

Sempre que sejam consideradas necessárias, efectuem-se diluições adicionais de 10 vezes e 100 vezes.

5.2.6.2. Gama de padrões

Para a obtenção da indispensável gama de padrões, preparou-se um padrão intermédio contendo 100 ppm de Li, a partir da solução padrão de 1000 ppm da marca Spectrosol. Para o efeito pipetaram-se 10 ml da solução padrão original, diluindo-se em seguida a 100 ml com água desmineralizada.

A partir dessa solução padrão intermédia, preparou-se uma gama de padrões constituída por soluções de 0,25 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 3 ppm e 5 ppm de Li.

5.3. Estudo de inclusões fluidas

5.3.1. Significado geológico das inclusões

As inclusões fluidas (IF) facultam ao geólogo amostras únicas representativas dos fluidos que presidiram à formação ou que de algum modo interagiram com os cristais hospedeiros.

Do seu estudo podem obter-se estimativas das condições de Pressão, Temperatura, Composição e Densidade (PTXD) dos fluidos na altura do seu aprisionamento no interior dos cristais.

Na generalidade, a composição das inclusões fluidas não é idêntica à da massa principal do fluido do qual fizeram parte antes de serem aprisionadas, devido à reacção com os sólidos ou cristais formados. Mas, a magnitude das diferenças será muito pequena para ser significativa (Roedder, 1976).

5.3.2. Ocorrência

Os processos que levam ao crescimento e recristalização dos minerais na natureza são diversos, complexos e mal conhecidos, sendo impossível prever-se quando um dado mineral conterá um grande número de inclusões mais ou menos bem desenvolvidas.

Dos minerais nos quais as inclusões fluidas são mais frequentemente encontradas, o quartzo ocupa o topo da lista.

O intervalo de tamanhos das IF usualmente encontrado situa-se entre 2 e 20 μm . A abundância relativa e a distribuição das inclusões num dado cristal depende das condições primárias de crescimento e da história de pós-cristalização da amostra.

As formas das inclusões fluidas são muito variáveis e parcialmente controladas pela cristalografia do mineral hospedeiro. A forma em “cristal negativo” espelha em detalhe a forma e a simetria do hospedeiro; no outro extremo encontram-se inclusões de forma muito irregular.

A forma depende do mineral e das condições de formação, mas não deve ser tomada como diagnóstica da origem.

As inclusões tendem a ocorrer em aglomerados e/ou em agrupamentos planares e curvilineares, os quais são muitas vezes cristalograficamente controlados (por exemplo ao longo de planos de crescimento ou direcções de clivagem).

5.3.3. Classificação paragenética

A distribuição das inclusões no interior de um cristal e a sua relação com as direcções cristalográficas são de primordial importância porque constituem a base para o esquema mais comum de classificação paragenética.

As inclusões formadas durante o crescimento primário de um mineral, tomam o nome de inclusões primárias ou P, enquanto as que são incorporadas no mineral depois do mesmo estar formado, durante um processo tardio, se chamam inclusões secundárias ou S. O mecanismo geralmente aceite para a formação de inclusões secundárias envolve o desenvolvimento de fracturas de pós-cristalização, que são preenchidas por fluidos tardios, que aprisionam quando da sua cicatrização. Assim, estas inclusões formam tipicamente trilhos que atravessam gerações precedentes.

Uma terceira classe é ainda distinguida (Roedder, 1976), intermédia entre os dois tipos anteriores - as inclusões pseudo-secundárias ou PS. Estas desenvolvem-se de um modo similar às inclusões S, mas a fracturação e encerramento têm lugar antes do crescimento do cristal terminar.

Assim, as inclusões P ou PS devem reflectir as características dos fluidos presentes durante o crescimento, enquanto que as inclusões S representam fluidos tardios, geralmente não relacionados com os responsáveis pelo crescimento primário.

A distribuição idealizada dos três tipos de inclusões num cristal de quartzo é evidenciada, esquematicamente, na figura 22.

A distinção entre estas classes de inclusões é frequentemente ambígua e difícil. Embora Roedder (1976, 1984) tenha estabelecido uma lista polivalente de critérios para a

distinção entre os três tipos, sendo assim teoricamente possível estabelecer a paragênese de qualquer grupo de inclusões numa amostra, na prática isto raramente se consegue.

Muitas vezes identificam-se “possíveis inclusões primárias”, mais do que se faz uma classificação inequívoca.

Shepherd (1985) diz mesmo a certa altura que “o maior problema está em identificar as inclusões primárias e não em acreditar na sua existência”. As inclusões secundárias são mais fáceis de reconhecer, uma vez que os seus grupos planares se estendem para fora da superfície do cristal, o que contrasta também com os planos das inclusões PS que, caracteristicamente, terminam de repente no interior do cristal. No entanto, isto pode também não ser muito evidente.

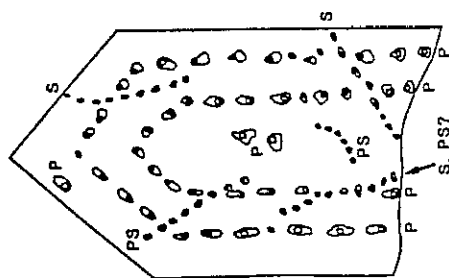


Figura 22 - Distribuição idealizada de inclusões fluidas P, S e PS, no quartzo, numa secção paralela ao eixo - c (Shepherd e al., 1985)

5.3.4. Variações nos componentes

Elaborados esquemas de classificação têm sido propostos por vários autores, baseados nas diferentes proporções de líquido, vapor e sólidos nas inclusões. Todavia, muitas vezes é conveniente agrupar as inclusões apenas de acordo com as fases maioritárias presentes à temperatura ambiente. Um esquema simples e apropriado é apresentado a seguir (figura 23).

5.3.5. Preparação do material de estudo

A preparação de superfícies polidas para análise termométrica não será descrita. As técnicas “standard” de polimento de minérios foram rapidamente adaptadas à preparação

de superfícies com inclusões fluidas, sendo a chave para estudos bem sucedidos a execução de porções finas do mineral, polidas dos dois lados. Espessuras entre 0,2 e 0,5 mm são recomendadas para a maioria das amostras, mas podem ter que preparar-se lâminas mais finas; isso depende do tamanho e abundância das inclusões e também da transparência do mineral a estudar.








TIPO DE INCLUSÃO	FASES ESSENCIAIS	EXEMPLOS TÍPICOS	ABREVIÇÃO
Monofásica líquida	L = 100%		L
Bifásica, rica em líquido	L > 50%		L + V
Bifásica, rica em vapor	V = 50 to 80%		V + L
Monofásica gasosa	V ≈ 100%		V
Multifásica com fase sólida	L = variável S < 50%		S + L ± V
Multisólida	S > 50% L, V variável		S + L ± V
Com líquidos imiscíveis	L ₁ , L ₂		L ₁ + L ₂ ± V
Vidro	GL > 50%	não mostrado	GL ± V ± S

Figura 23 - Esquema de classificação de inclusões fluidas em minerais, baseado nas fases observadas à temperatura ambiente (segundo Shepherd, 1985). L= líquido, V= vapor, S= sólido.

5.3.6. Estudo petrográfico

A microscopia de luz transmitida deve ser sempre tida como o ponto de partida de qualquer investigação de inclusões fluidas.

Por norma, observa-se a abundância, a distribuição e o tipo de inclusões, bem como a relação entre as mesmas e o cristal hospedeiro, parâmetros que se usam para estabelecer

quais as inclusões que têm como provável uma origem primária ou secundária.

É também de grande importância estabelecer o posicionamento do mineral em estudo na paragénesese ou sequência de cristalização.

A melhor maneira de proceder é fazer um reconhecimento da amostra utilizando fraca ampliação. A amostra é depois observada com objectivas de ampliação sucessivamente superior, sendo as inclusões relocizadas.

Nesta etapa do estudo reconhecem-se também as fases no interior das inclusões. As fases mais comuns são uma solução aquosa e uma bolha de vapor, por vezes móvel.

No entanto, outras fases podem estar presentes como os minerais-filhos, gases (CO_2 , CH_4 , etc.) e óleos.

Depois de identificadas as fases presentes, observa-se o grau de preenchimento, em percentagem da fase aquosa.

5.3.7. Análise termométrica

Esta é a técnica analítica não destrutiva mais conhecida e, conseqüentemente, mais usada para o estudo das inclusões fluidas

O equipamento é adaptado a um microscópio óptico normal.

O método consiste na observação cuidadosa e no reconhecimento de mudanças de fase que têm lugar nas inclusões em função das variações de temperatura e, divide-se em duas etapas: o arrefecimento e o aquecimento. Pela anotação da temperatura à qual essas mudanças ocorrem, é possível, com referência a sistemas simples de fluidos (1, 2 ou 3 componentes), obter estimativas das condições PTXD dos fluidos na altura do aprisionamento.

O congelamento provoca o aparecimento de novas fases, como o gelo ou os hidratos, entre outras. De seguida, essas novas fases são submetidas a um reaquecimento, lento e gradual, que fornece informações muito importantes relativas à composição e densidade dos fluidos presentes na inclusão.

A salinidade das soluções aprisionadas, por exemplo, deduz-se pela medição da

temperatura final da fusão do gelo, no reaquecimento da inclusão congelada (T_f).

Essa temperatura, porém, varia não só com a concentração do sal presente mas também com a sua natureza, ocorrendo normalmente sais de sódio, potássio e cálcio.

No entanto, uma vez que há uma nítida predominância do NaCl e, visto que a composição do fluido é difícil de estabelecer, a salinidade é expressa em “% em peso equivalente de NaCl”, calculada com base na curva de temperatura de fusão do sistema NaCl - H₂O (figura 24).

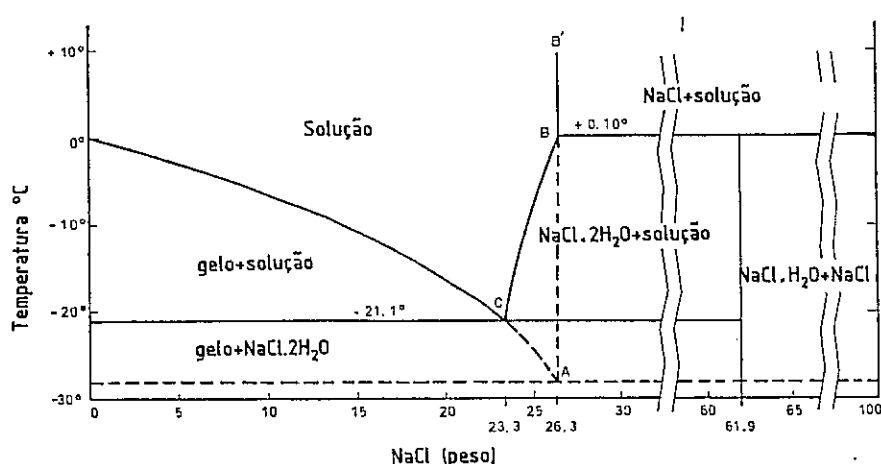


Figura 24 - Sistema NaCl - H₂O

Para soluções cloretadas mistas de Ca-Na-K-Mg, o erro que se comete em estimar assim a salinidade é menor do que 5% (Clynne e Potter, 1977).

Se possível, outras duas mudanças de fase devem ser registradas: o aparecimento do primeiro líquido depois da congelação completa (“first melting”), e a fusão dos hidratos do sal (se ocorrerem).

Obviamente, os estudos de congelação dão melhores resultados na medição da salinidade de soluções aquosas, uma vez que o abaixamento do ponto de congelação da água é directamente proporcional à quantidade de sal em solução.

As informações obtidas nesta etapa são também importantes para a interpretação dos dados da homogeneização.

O aquecimento da amostra é um processo complementar do congelamento e, sempre que possível devem praticar-se nas mesmas inclusões.

O aquecimento tem por objectivo homogeneizar as diversas fases presentes na inclusão.

Vamos referir-nos apenas à homogeneização em inclusões aquosas L+V, uma vez que são o único tipo presente nas amostras estudadas.

Neste caso a homogeneização pode dar-se no estado líquido ou vapor (sendo o primeiro muito mais comum).

A temperatura de homogeneização (T_h) raramente corresponde à temperatura de aprisionamento (T_a), sendo sim um limite mínimo desta, permitindo-nos ter uma ideia da temperatura mínima de formação do cristal.

A diferença $T_a - T_h$, geralmente referida como “correção de pressão”, é função da pressão e da densidade.

Após os resultados obtidos pelo congelamento e pela homogeneização (salinidade e T_h médias), chegamos ao ponto de poder determinar a densidade dos fluidos, o que por sua vez permite traçar a isócora (curva de igual densidade) para cada fluido, ou seja, a curva de equilíbrio P-T para o fluido, o que é feito com base no diagrama PVT para o sistema NaCl-H₂O.

Capítulo 6

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Por razões já referidas, determinados minerais mereceram o nosso interesse e estudo: os minerais argilosos, a mica, o quartzo, o feldspato e a turmalina.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos da sua análise por diversas técnicas, relacionando-os com os processos genéticos aos quais esses minerais estão associados. Consequentemente são também abordados alguns aspectos referentes às expressões mineralógicas e geoquímicas dos processos de graisenização e de caulínização, neste último caso ainda com a definição das soluções hidrotermais associadas.

6.1. Os minerais argilosos

Os minerais argilosos são silicatos hidratados, que devido à sua natureza conferem às argilas as suas propriedades plásticas. As diferenças que há entre eles conduziram à sua divisão em quatro grupos principais: o grupo da caulinite, o da ilite, o da esmectite e o da vermiculite, com espaçamentos basais característicos de cerca de 7 Å, 10 Å, 15 Å e 14,5 Å, respectivamente.

Os minerais do grupo da caulinite são os minerais argilosos mais frequentes, formando-se principalmente por alteração hidrotermal ou por meteorização dos feldspatos e de outros silicatos. Neste grupo há vários polimorfos, sendo a caulinite a espécie mais importante e a haloisite a espécie que corresponde, quimicamente, à forma hidratada da caulinite. A diquite e a nacrite, os outros dois polimorfos, são espécies raras, ou mesmo muito raras.

A ilite pode também ocorrer nas zonas de alteração relacionadas com fenómenos hidrotermais, e também nas capas de meteorização de rochas ricas em feldspatos ou micas, tal como a caulinite. Todavia, estudos laboratoriais indicam que a formação de caulinite é favorecida por condições ácidas, a pressão e temperatura baixas, enquanto que a formação de ilite é geralmente favorecida por condições neutras a alcalinas. Assim, entre outras razões, uma evolução ou flutuação do pH do ambiente de formação poderá dar origem a uma associação dos dois minerais.

Para o estudo dos minerais argilosos usaram-se, no decorrer deste trabalho, diversas

técnicas laboratoriais. A difracção de raios-x e a microscopia electrónica de transmissão, foram as técnicas usadas para a análise estrutural e morfológica. A análise química foi efectuada por fluorescência de raios-x e também, para os elementos Na e K, por fotometria de chama.

6.1.1. Selecção das amostras

No depósito de caulino de S. Vicente Pereira, até por definição de caulino, o mineral de argila que ocorre maioritariamente é a caulinite. No entanto, estudos já efectuados em amostras deste depósito, mostraram que estes caulinos contêm teores apreciáveis de haloisite.

A identificação dos diferentes minerais de argila presentes nas amostras, bem como o maior ou menor grau de ordem estrutural da caulinite, são indicadores das condições de formação dos mesmos, o que nos ajudará a identificar diferentes tipos e zonas de alteração, relacionados com diferentes fenómenos.

Nesta perspectiva, foram analisadas as fracções inferiores a 2 μm de amostras recolhidas em diferentes locais do depósito, cujas observações de campo fazem supor corresponderem a vários estádios e tipos de alteração.

Numa primeira fase procedeu-se à análise de todas as amostras por DRX. Com base nos resultados obtidos por esta técnica, foram então seleccionadas apenas algumas delas, com as quais prosseguimos as investigações.

6.1.2. Caracterização por difracção de raios-x

No total foram 20 as amostras submetidas a esta técnica de análise, sob a forma de espécimes não orientados.

Os objectivos desta análise foram a identificação das associações de minerais argilosos que ocorrem nos diferentes tipos de amostras e a procura de fracções contendo apenas minerais argilosos, portanto sem contaminantes. Destas, as constituídas apenas por caulinite, estruturalmente bem ordenada, poderão estar relacionadas com a alteração hidrotermal, enquanto que as constituídas por haloisite, ou por misturas deste mineral com

caulinite mais ou menos desordenada, poderão já relacionar-se com processos supergénicos. Isto terá que ser confirmado pelas evidências de campo e pelos dados fornecidos por outras técnicas.

O índice de cristalinidade de Hinckley foi calculado em todas as amostras, tentando-se deste modo obter uma relação entre os diferentes locais/tipos de alteração e a ordem-desordem estrutural da caulinite.

O índice de triclinicidade, que nos dá o afastamento da estrutura real da caulinite relativamente à sua estrutura ideal, que é triclinica, também foi calculado.

6.1.2.1. Identificação dos minerais

Grande parte das amostras apresenta quartzo como contaminante. Tratando-se de amostras em que a textura do migmatito era ainda reconhecível, ou seja em que a alteração não estava tão avançada, esse aspecto é mais marcante do que nas restantes.

A maioria das amostras apresenta também alguma ilite, identificada pela reflexão característica, correspondente ao espaçamento basal de 10 Å. De facto os produtos micáceos são amplamente representados, com uma proporção muito variável, na fracção argilosa dos caulinos, o que se explica pelo facto de constituírem uma fase intermédia da alteração dos feldspatos, que dá origem à caulinite como produto final.

Nas amostras em que a quantidade de ilite é significativa, consideramos que se trata de uma zona alterada enriquecida na associação mineralógica caulinite + ilite. Isto acontece, por exemplo, na amostra extraída do migmatito fortemente argilizado, mas em que a foliação é ainda visível. Esta amostra apresenta também um teor apreciável de haloisite - 7 Å, representando uma mistura das duas fases. Neste caso observa-se apenas uma ligeira assimetria da reflexão (001), que no entanto parece “desdobrar-se” em dois picos mais ou menos sobrepostos - o da caulinite aos 7,14 Å, e o da haloisite por volta dos 7,2 - 7,4 Å. Um efeito semelhante é também visível na reflexão (002), correspondente a um espaçamento d de 3,57 Å (figura 25).

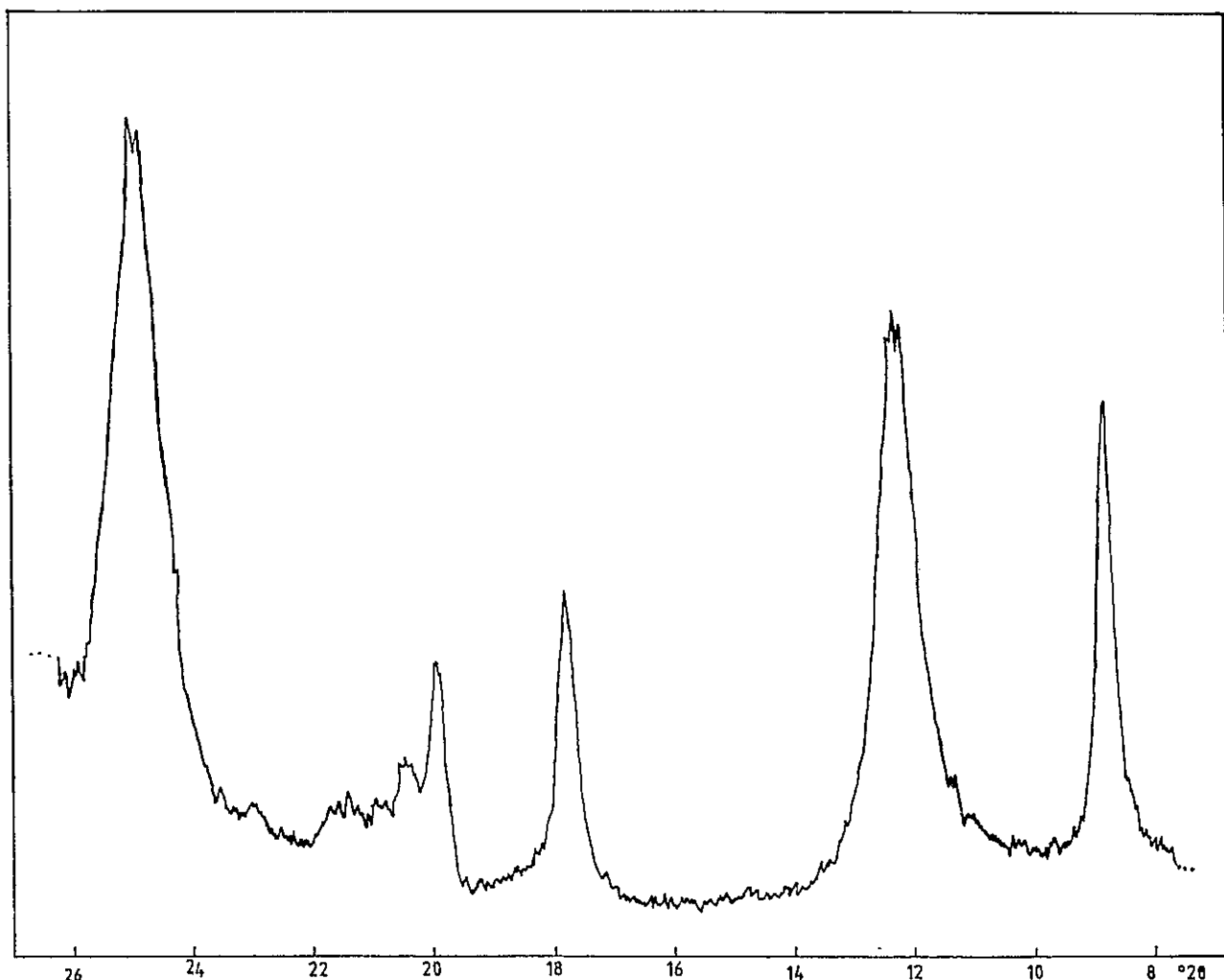


Figura 25 - Perfil de DRX correspondente à fracção $< 2\mu\text{m}$ extraída do migmatito argilizado. Verifica-se uma mistura de duas fases: caulinite e haloisite - 7 Å.

Teores apreciáveis de haloisite - 7 Å, são também encontrados noutras amostras, podendo observar-se com base nos espectros de DRX uma transição de caulinite para haloisite - 7 Å, através do aumento gradual da intensidade da linha de difração (020), como está ilustrado na figura 26.

Nessa figura, os diferentes perfis de DRX encontram-se referenciados pela letra A e por um número de 1 a 8, sendo esta a simbologia adoptada para referir daqui em diante estas amostras. Apenas com elas se prosseguiu o estudo por não se detectarem contaminantes no espectro de DRX, que influenciariam os resultados obtidos por outras

técnicas de análise. Estas amostras são no entanto representativas de vários locais de alteração, cuja génese supomos estar relacionada com diferentes fenómenos.

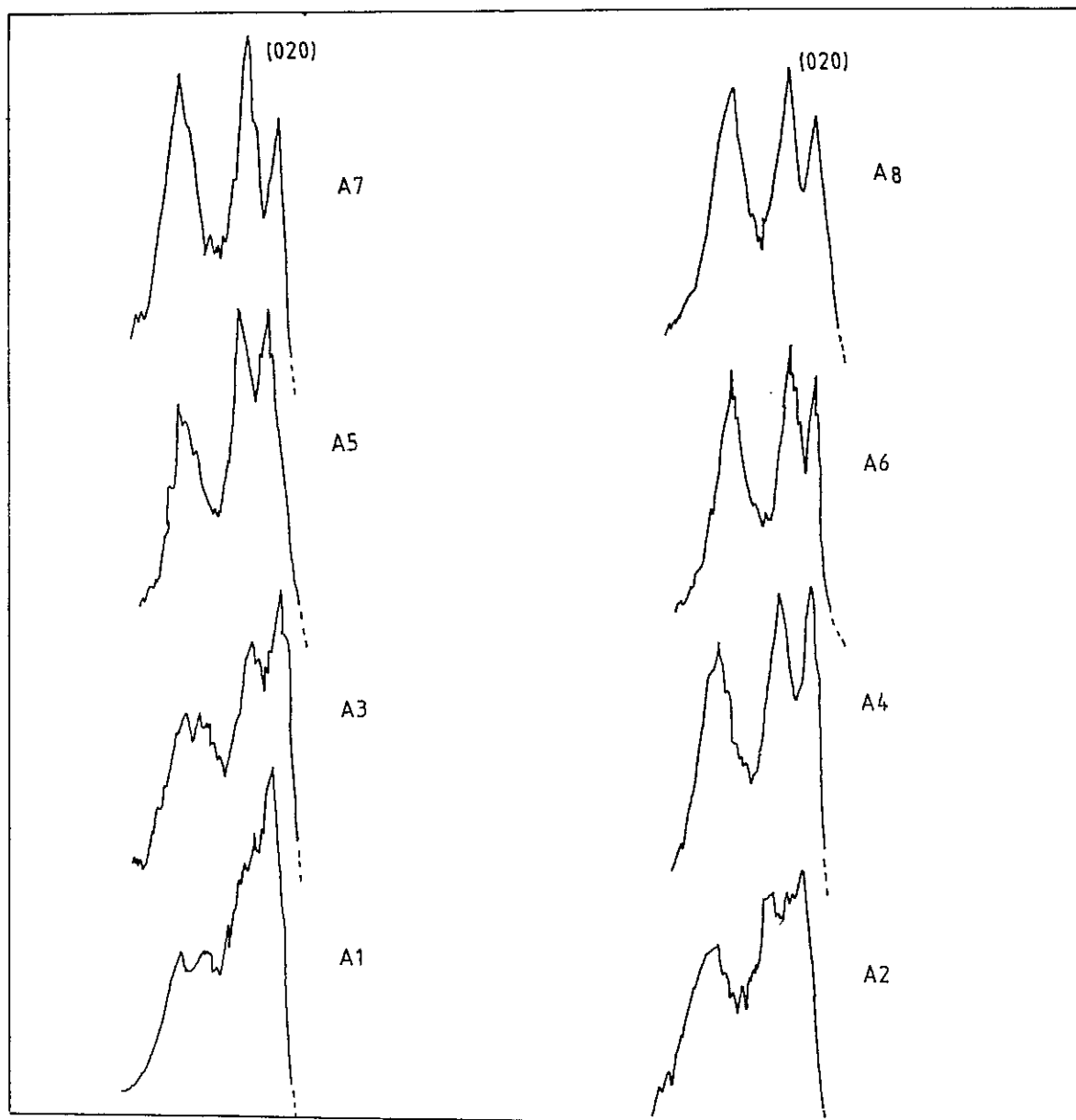


Figura 26 - Secções correspondentes dos perfis de DRX de espécimes não orientados. O aumento gradual da reflexão (020) representa a transição de caulinite para haloisite - 7\AA .

Outra característica diagnóstica da presença de haloisite é a assimetria da reflexão (001), que corresponde a um espaçamento de $7,14\text{\AA}$, aproximadamente.

Foram ainda identificadas três amostras constituídas apenas por caulinite, cuja elevada definição dos espectros aponta para uma estrutura bem ordenada (figura 26 - A6, A7 e A8), bem como duas amostras que parecem conter apenas haloisite (figura 26 - A1 e A2).

A presença de haloisite pode ser confirmada por Microscopia Electrónica de Transmissão ou por intercalação, na sua estrutura, de certos compostos químicos polares. A primeira técnica será discutida mais à frente, enquanto que o tratamento químico, por ter sido realizado sobre espécimes orientados posteriormente analisados por DRX, é referido agora.

O tratamento a que sujeitamos as amostras consistiu em submetê-las a uma atmosfera saturada de dimetilsulfóxido (DMSO), com vista à intercalação desta molécula orgânica.

Os procedimentos específicos para esta análise foram descritos no capítulo 5, secção 5.1.2.2. .

As amostras sujeitas a intercalação foram as que na figura 26 correspondem aos perfis A1, A2, A3, A4 e A7; esta última, tratando-se de caulinite, serviu apenas como termo de comparação para o comportamento das restantes.

A amostra A1, depois da intercalação, deu origem a uma reflexão correspondente a 11,1 Å, sob a forma de um pico intenso e bem definido. Comparativamente a esta, uma reflexão difusa e pouco intensa, praticamente insignificante, aparece aos 7,13 Å. A primeira diz respeito à presença de haloisite e a segunda à presença de caulinite, que não expande além dos 7,2 Å. Assim, conclui-se que o mineral dominante na amostra é haloisite - 7 Å, uma vez que as proporções relativas dos dois minerais estão relacionadas com as intensidades dos respectivos picos. As amostras A2, A3 e A4 correspondem a misturas das duas espécies minerais, com concentrações crescentes de caulinite. Na amostra A4 a razão caulinite/haloisite é de cerca de 3:1 enquanto que na amostra A3 é aproximadamente de 2:1.

A amostra A7, confirmando as conclusões de Weiss e al. (1963) e Gomes (1979) segundo as quais a intercalação é mais lenta em caulinites estruturalmente mais desordenadas do que em caulinites melhor ordenadas, apresenta uma reflexão

correspondente a 7,2 Å na situação de máxima intercalação, o que significa que a caulinite presente possui alguns defeitos estruturais.

Seguindo esta linha de pensamento, a caulinite presente nas amostras A3 e A4 tem cristalinidade intermédia.

6.1.2.2. Avaliação do grau de cristalinidade da caulinite

O índice de cristalinidade de Hinckley foi calculado em 17 amostras, distribuindo-se os dados obtidos por um amplo intervalo de valores, desde 0,25 a 1,1 ou seja, com a cristalinidade a variar de fraca a elevada. Foram encontradas apenas duas amostras (A7 e A8) com caulinite de cristalinidade elevada.

A única amostra (A1) com cristalinidade muito fraca (ICH = 0,23), não corresponde a caulinite mas sim a uma amostra em que a haloisite é muito dominante, como ficou demonstrado após ter sido submetida a atmosfera saturada de DMSO e depois à DRX.

A maior parte das amostras apresenta cristalinidades médias e fracas, o que fica por certo também a dever-se ao facto de conterem teores apreciáveis de haloisite, cuja presença influencia as reflexões com base nas quais o índice de Hinckley é calculado.

De facto, das amostras que apresentam cristalinidade fraca, a maior parte corresponde a fases de transição de caulinite para haloisite ou a misturas das duas fases.

Encontram-se entre estas, as amostras do material argiloso que preenche algumas fracturas.

Nas amostras tratadas com DMSO, verifica-se que o teor crescente em haloisite, detectado por esse procedimento, se traduz por índices de cristalinidade sucessivamente mais baixos, o que corrobora a hipótese anterior.

Investigações feitas em depósitos de caulino relacionados com fenómenos hidrotermais, como os de Cornwall, Inglaterra, levaram alguns autores a afirmar que as amostras de caulinite situadas mais perto dos veios de quartzo, ou de quartzo-turmalina, mostram valores mais elevados do ICH (Bristow, 1977). Todavia, isso nem sempre se verifica no caso do depósito de S. Vicente de Pereira.

No entanto, há zonas de alteração estreitamente relacionadas com a ocorrência de veios de quartzo, ou quartzo-turmalina, em que se observa uma caulinização mais intensa, onde se verifica de facto um aumento do grau de cristalinidade da caulinite. Segundo Exley (1976), isto sugere uma contemporaneidade e uma origem comum às duas alterações: caulinização e silicificação.

Partindo deste pressuposto, será feito um estudo de microtermometria de inclusões fluidas em amostras desses quartzos, com vista ao levantamento da ambiguidade hidrotermal-supergénica relativamente à origem da caulinização.

Já em relação aos veios graisenizados e ao aumento da caulinização que se possa observar na sua proximidade, Badaham et al. (1976) recusam qualquer possibilidade de singénese dos dois processos.

Refira-se ainda a este respeito o estudo de Nicolas e de Rosen (1966), que reconheceram na alteração do granito de Colletes (Maciço Central Francês) dois tipos de caulinite: uma que consideraram francamente hidrotermal, cristalograficamente bem ordenada, formada a temperaturas superiores a 100°C; outra, mal cristalizada, formada a temperatura inferior a 100°C, sob outras condições (mais ácidas e mais oxidantes).

Parece-nos que também no depósito de S. Vicente de Pereira poderemos diferenciar duas gerações deste mineral.

Ainda relativamente à cristalinidade, foi também calculado, para as amostras referidas anteriormente, o índice de triclinicidade, que mede a separação entre as reflexões (131) e ($\bar{1}\bar{3}1$). Quanto maior for este índice, mais a caulinite se aproxima da estrutura triclínica ideal, apresentando portanto um grau mais elevado de perfeição cristalina.

Muitas das amostras para as quais o índice de Hinckley indicava caulinite de cristalinidade fraca, são com base no índice de triclinicidade classificadas como possuindo cristalinidade média.

Este facto está de acordo com a influência da presença de haloisite a que nos referimos anteriormente. Como as reflexões que entram no cálculo do índice de triclinicidade não são influenciadas pela presença desse mineral, a caulinite presente nas misturas das duas espécies, caulinite e haloisite, pode ser agora melhor caracterizada.

As amostras que apresentavam cristalinidade média mantiveram essa classificação,

excepto duas delas que, segundo o índice $(131) \leftrightarrow (1\bar{3}1)$, são agora classificadas de “bem cristalizadas”. Uma das amostras em que ocorreu esta mudança corresponde à fracção $< 2\mu\text{m}$ do material argiloso que preenche fracturas. Este facto justifica-se também com base no elevado teor de haloisite que o espectro de DRX indica estar presente na amostra.

Na tabela 4 indicam-se os valores obtidos para o grau de cristalinidade das amostras em estudo, com base nos dois índices referidos. Pela sua observação podem identificar-se as diferenças focadas anteriormente.

Ref ^a da amostra	ICH	IT
A1	0,23	0,70
A2	0,35	0,70
A3	0,42	0,78
A4	0,67	0,85
A5	0,58	0,67
A6	0,92	0,71
A7	1,01	0,70
A8	1,07	0,82

Tabela 4 - Valores do índice de Hinckley (ICH) e do índice $(131) \leftrightarrow (1\bar{3}1)$ (IT), para as caulinites presentes nas fracções inferiores a $2\mu\text{m}$ das amostras A1 a A8.

6.1.3. Microscopia electrónica de transmissão (MET)

A MET é uma técnica que dá informações essencialmente acerca do tamanho e da forma das partículas de determinados minerais argilosos, bem como quanto à presença de certas impurezas. Informações mais detalhadas relativas a este método e ao seu uso no estudo dos minerais argilosos, foram dadas no Capítulo 5, secção 5.1.4..

A morfologia dos minerais de argila do depósito de caulino de S. Vicente Pereira foi observada por MET.

A figura 27 evidencia a variabilidade de formas encontradas numa das amostras do caulino de S. Vicente de Pereira. Formas lamelares ou tabulares e formas do tipo “lath

shape” são as dominantes mas, observa-se uma ou outra partícula com forma tubular. As primeiras correspondem a caulinite, que a DRX caracteriza como possuidora de ordem estrutural elevada e as formas tubulares correspondem a haloisite - 7 Å.



Figura 27- Imagem obtida por MET numa amostra do caulino de S. Vicente de Pereira.

6.1.5. Análise química

A representação da fórmula química teórica da caulinite em termos de óxidos é: Al_2O_3 , 2SiO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, enquanto que a fórmula ideal da haloisite é: Al_2O_3 , 2SiO_2 , $4\text{H}_2\text{O}$. No entanto, as análises químicas correspondentes a amostras reais mostram que há pequenas quantidades de vários iões que podem entrar, por substituição atómica isomórfica, na estrutura destes minerais, embora os limites de substituição não possam ser facilmente definidos, em virtude do grão fino das argilas não permitir ter-se a certeza de que algumas impurezas de outros minerais não estejam presentes.

A análise química foi realizada apenas nas amostras em que não foram detectadas por DRX quaisquer impurezas (embora a DRX não tenha sensibilidade para detectar minerais que ocorram em teores inferiores a 1 - 2%), tendo sido identificados somente minerais argilosos.

Ao todo analisaram-se oito amostras de fracções inferiores a $2\mu\text{m}$, cujos espectros de DRX correspondem à caulinite, com diferentes graus de cristalinidade, à haloisite e a

fases de transição ou misturas dos dois minerais (ver figura 26).

As análises foram efectuadas por fluorescência de raios-x e fotometria de chama (esta última técnica apenas para a determinação do Na e do K).

As composições químicas obtidas apresentam-se na tabela 5, e mostram valores típicos para a caulinite e haloisite.

Ref.	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe (t)	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P.R.	Total
A1	–	38,05	46,27	0,14	0,02	–	0,05	0,16	0,32	14,72	99,73
A2	–	39,07	46,14	0,12	–	0,02	–	0,02	0,91	13,77	100,1
A3	–	37,94	45,81	0,13	0,02	0,21	0,02	0,17	1,06	14,27	99,63
A4	–	38,81	45,27	0,13	–	0,24	–	0,13	0,63	14,02	99,23
A5	–	38,54	43,36	0,16	0,22	–	–	1,3	0,48	15,43	99,69
A6	–	39,07	44,78	0,12	0,14	0,3	–	0,72	0,28	14,20	99,61
A7	–	39,36	45,27	0,13	0,14	0,3	–	0,12	0,33	14,30	99,95
A8	–	39,08	45,36	0,15	–	–	–	0,31	0,35	14,19	99,44

Tabela 5 - Composição química das fracções < 2µm, em % de óxidos, de amostras do depósito de caulino de São Vicente Pereira, correspondentes a caulinite (A6, A7 e A8), haloisite - 7 Å (A1 e A2), e misturas das duas espécies minerais (A3, A4 e A5).

A composição química pode variar, afastando-se da ideal, conforme a extensão da troca do Si e do Al por outros catiões, e da natureza e quantidade de algumas impurezas minerais.

Procedeu-se ainda ao cálculo das fórmulas estruturais, levado a cabo na base de 14 oxigénios por célula unitária.

Os resultados, apresentados na tabela 6, mostram a presença de teores baixos de Na e K e que a relação Al/Si se afasta ligeiramente da unidade, passando de valores inferiores a 1 para valores superiores a 1, estes últimos correspondentes a amostras em que a caulinite é dominante e apresenta melhor ordem estrutural.

Ref ^a	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe _{tot}	Ca	Mg	Na	K
A1	2,00	—	1,96	—	—	—	—	0,03
A2	1,98	0,02	1,96	—	—	—	—	0,07
A3	2,00	—	1,95	—	—	—	—	0,08
A4	1,98	0,02	1,98	—	—	—	—	—
A5	1,93	0,07	1,95	—	—	—	0,07	0,04
A6	1,97	0,03	1,98	—	—	—	0,04	0,02
A7	1,98	0,02	2,00	—	—	—	—	—
A8	1,98	0,02	1,98	—	—	—	—	0,02

Tabela 6 - Fórmulas estruturais calculadas na base de 14 oxigénios por célula unitária.

6.2. As micas

A mica branca aparece, em maior ou menor quantidade, em todas as amostras representativas das várias fácies observadas no depósito em estudo.

Na generalidade a mica, supostamente moscovite, é abundante, tornando-se este facto ainda mais expressivo com o desenvolvimento da graisenização.

As razões pelas quais se estudou este mineral foram discutidas anteriormente.

As micas das amostras convenientes, foram cuidadosamente separadas e reduzidas a pó muito fino (Cap. 4, secção 4.3.), com vista à execução de análises por difracção de raios-x e de análises químicas.

Numa primeira fase, a análise dos resultados visa sobretudo a identificação do tipo de mica, uma vez que a existência de fengite ou de paragonite, além da moscovite que sempre pensámos existir, poderia indicar-nos condições específicas de formação.

6.2.1. Selecção das amostras

As amostras das quais as micas foram separadas representam diferentes estádios da evolução e/ou da alteração do depósito, de modo a que o seu estudo nos possa dar uma ideia da evolução das fases micáceas ao longo dos processos de alteração.

Pretende-se observar as diferenças entre as fases micáceas das fácies menos alteradas, relativamente às das mais alteradas e às neoformadas que, dependendo das condições, podem estar na origem da argilização e caulinização. Vários estudos demonstraram já a existência de uma fase micácea intermédia entre os feldspatos e a caulinite.

Nesta perspectiva foram analisadas as micas de duas amostras do migmatito alterado por argilização, apresentando uma delas um grão mais fino do que a outra (M2 e M3), e de uma amostra do xisto regional residual, enriquecido em mica e cuja textura apresenta um aspecto gnaissóide (M1). Da fácies pegmatítica obtiveram-se micas de três granulometrias diferentes (M4, M5 e M6, por ordem crescente de granulometria, que chega a ultrapassar 1 cm), tendo-se ainda separado micas da fácies graisenizada (M7) e de uma amostra do material mais caulinizado, recolhida junto a uma fractura (M8).

Todavia, a história da mica é complexa e diferentes gerações podem sobrepor-se espacialmente. Essa complexidade de relações entre as diferentes fases micáceas torna de certo modo ilusório todo o isolamento estrito de fases puras (Charoy, 1979).

6.2.2. Quimismo geral, classes e politipos

A fórmula geral que representa a composição química das micas é:

$X_2Y_4Z_8O_{20}(OH,F)_4$, onde:

X é principalmente K, Na ou Ca, podendo ocorrer também Ba, Rb, Cs, etc.,

Y é principalmente Al, Mg ou Fe, mas também pode ser Mn, Li, Ti, etc.,

Z é principalmente Si ou Al, e provavelmente também Fe^{3+} e Ti.

A divisão das micas em classes faz-se com base no número de iões, por célula unitária, que ocupam a posição Y. Assim, as micas dividem-se em duas classes: as dioctaédricas e as trioctaédricas, nas quais o número de iões Y é, respectivamente, 4 e 6.

Quanto à estrutura cristalina das micas, as sequências mais frequentes de empilhamento das camadas estruturais, do tipo Te-Oc-Te, conduzem a malhas unitárias de três tipos: uma malha monoclinica, constituída quer por uma camada, quer por duas camadas iguais - politipos 1M e 2M₁, respectivamente; uma malha monoclinica com duas camadas diferentes - politipo 2M₂; ou ainda uma malha trigonal com três camadas - politipo 3T.

As substituições iónicas, muito frequentes, afectam os parâmetros unitários das micas dando origem por vezes a malhas unitárias maiores ou mais pequenas, mas dão-se normalmente sem modificação do politipo.

As micas dioctaédricas mostram uma maior preferência para diferentes politipos do que as trioctaédricas.

De entre as micas dioctaédricas, ao politipo mais estável para a moscovite, que é das micas mais vulgares, corresponde a estrutura 2M₁. A paragonite e a fengite, que se desviam da composição ideal da moscovite, mostram mais preferência pelas estruturas 1M, 1Md (desordenada) e 3T.

Para as micas trioctaédricas, a estrutura mais frequente é 1M.

A estrutura 2M₁ é rara, ou mesmo muito rara, em ambas as classes de micas.

6.2.3. Caracterização estrutural por difracção de raios-x

Por DRX podem identificar-se as características estruturais dos minerais.

Como as substituições iónicas influenciam os parâmetros unitários das micas, as classes dioctaédricas e trioctaédricas, referidas anteriormente, podem em geral distinguir-se pela posição da reflexão (060) num diagrama obtido por difracção de raios-x de pós. Enquanto que para as micas dioctaédricas se tem um espaçamento $d_{060} \approx 1,50 \text{ \AA}$, às micas trioctaédricas corresponde um espaçamento $d_{060} \approx 1,53 - 1,55 \text{ \AA}$.

Quanto aos polítipos, os espectros de DRX são distintos para a estrutura $2M_1$ e $2M_2$, mas são idênticos para as estruturas trioctaédricas $1M$ e $3T$. As estruturas dioctaédricas $1M$ e $3T$ estão suficientemente distorcidas para que os seus espectros de DRX sejam diferentes.

Pela análise dos difractogramas de DRX correspondentes às amostras em estudo, pode verificar-se, com base na posição e intensidade da reflexão (060) , que as micas analisadas são dioctaédricas. Uma observação mais pormenorizada leva-nos a reconhecer que o único polítipo presente é o de estrutura $2M_1$ (figura 28).

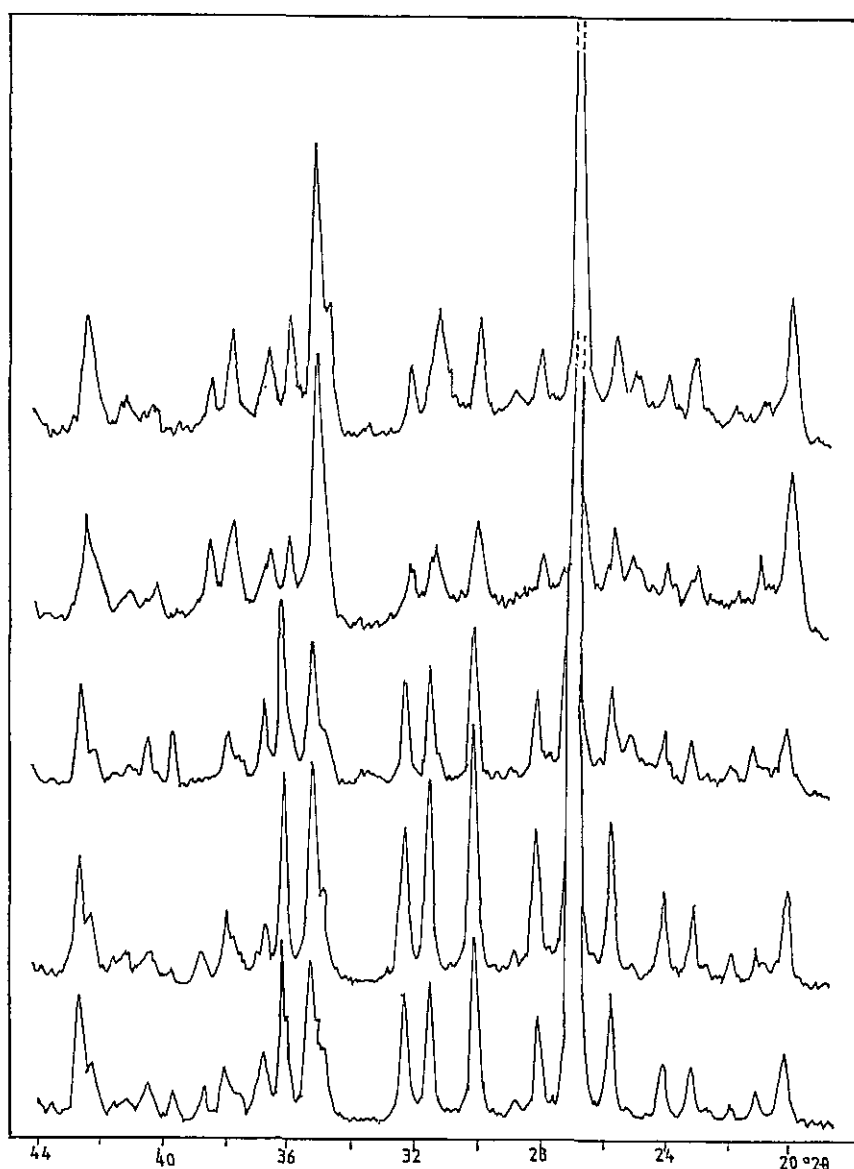


Figura 28 - Secções correspondentes dos perfis de DRX das amostras analisadas, para identificação do polítipo.

Este tipo de estrutura é predominante para a moscovite e, com base na comparação dos espaçamentos obtidos para as amostras em estudo com os que estão publicados para este mineral (Tabela 7), poder-se-ia inferir que estamos em presença de moscovites. No entanto, uma classificação inequívoca só pode ser feita tendo também presentes os resultados da análise química, apresentados na secção seguinte.

d (Å)	I	hkl
4,29	1	111
4,09	1	022
3,88	3	113
3,72	3	023
3,49	3	114
3,20	3	114
2,98	3½	025
2,86	3	115
2,79	2½	116
2,15	1	206,222
2,12	3	135,043

Tabela 7 - Espaçamentos inter - planos estruturais diagnósticos da estrutura 2M₁ das micas moscovíticas.

6.2.4. Análise química

Em todas as amostras foi determinada a perda ao rubro e quantificados os seguintes elementos: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe, Mn, Na, K e Li. Destes, o Li foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atómica, e os restantes por Fluorescência de raios-x.

Nas micas extraídas das amostras da fácies pegmatítica (M4, M5 e M6), da fácies graisenizada (M7) e do migmatito alterado de grão fino (M2), foram também analisados o Flúor e o Boro, respectivamente pelo método do eléctrodo selectivo e por ICP. Estes elementos, que desempenham um papel importante ao nível das fases micáceas, durante os processos de alteração, não foram determinados em todas as amostras, mas apenas em amostras consideradas de referência, relativamente a diferentes estádios de alteração.

6.2.4.1. As substituições isomórficas

A moscovite é, sem dúvida, a mica branca mais frequente, ocorrendo numa grande variedade de ambientes geológicos. No nosso caso reveste-se ainda de maior importância uma vez que estamos apenas em presença de micas dioctaédricas. A sua composição química ideal é expressa pela fórmula cristaloquímica $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ podendo no entanto ocorrer substituições atómicas isomórficas em todas as posições da rede cristalina.

A variação composicional das moscovites pode encarar-se em termos de substituição atómica entre o pólo composicional da moscovite, já referido, e o pólo composicional da fengite - $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Normalmente, são duas as substituições que afastam as micas brancas da composição moscovítica ideal: a substituição paragonítica e a substituição fengítica.

Na primeira, o Na^+ substitui o K^+ no espaço interfoliar ou entre camadas estruturais. A fracção de paragonite expressa-se mediante a relação $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$.

Na substituição fengítica, o Al^{3+} substitui o Si^{4+} . A diferença de carga é compensada pela substituição do Al^{VI} , na posição octaédrica, pelos catiões divalentes Fe^{2+} e Mg^{2+} . O conteúdo em molécula de fengite expressa-se pela relação $(\text{Si}-6)/2$.

Assim, designa-se por paragonite uma mica cuja composição difere da da moscovite porque o Na substituiu o K. Estruturalmente as duas micas são muito semelhantes.

O termo fengite utiliza-se para designar as moscovites em que a relação Si:Al é maior do que 3:1.

A margarite é uma mica análoga à moscovite, mas em que o catião interfoliar é o Ca, em vez do K.

Uma característica comum à maior parte das micas é o teor de água. As análises apresentam sempre, aproximadamente, 4 a 5 por cento de H_2O^+ .

6.2.4.2. Resultados da análise

As análises químicas efectuadas apresentam composições totais compreendidas entre 99,37% e 100,83%, e estão representadas na tabela 8, em percentagem de óxidos.

Os teores em F e B, uma vez que foram determinadas em apenas quatro amostras, não foram aí incluídos mas, são apresentados na tabela 9.

Ref ^a	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe (t)	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	LiO ₂	P.R.	Total
M1	0,19	29,94	53,74	0,16	1,01	1,12	–	0,82	6,12	0,14	6,51	99,75
M2	0,43	29,97	50,89	0,17	1,08	0,91	–	0,42	9,77	0,40	6,02	100,1*
M3	–	33,34	50,95	0,14	0,15	1,01	–	0,90	8,98	0,06	4,60	100,2
M4	–	34,88	46,50	0,17	–	2,74	0,04	0,78	9,14	1,05	5,53	100,9*
M5	–	34,10	45,05	0,18	–	2,79	0,05	0,8	11	0,92	5,09	100**
M6	–	34,95	44,62	0,18	–	2,83	0,04	0,79	10,81	1,02	5,47	100,8**
M7	0,21	37,25	45,23	0,19	–	0,7	0,03	0,16	7,98	0,02	7,77	99,62*
M8	–	35,69	46,69	0,19	–	0,73	–	0,37	6,94	0,06	8,70	99,37

* Inclui os teores de flúor e boro, apresentados na tabela 9.

** Inclui o teor de boro, apresentado na tabela 9.

Tabela 8 - Resultados da análise química nas micas (teores em % de óxidos).

Elemento	M2	M4	M5	M6	M7
B	7,20	5,91	1,24	1,43	2,57
F	1,47	2,31	n.e.	n.e.	0,27

n.e. = não efectuado

Tabela 9 - Teores de flúor e boro nas micas, em ppm. As referências correspondem às da tabela 8.

Pela análise directa dos resultados, e pelo que atrás foi dito, verifica-se que a hipótese de alguma das micas analisadas ser margarite ou paragonite, está fora de questão.

A título meramente ilustrativo, apresenta-se, ainda assim, na tabela 10 a razão Na/(Na+K), que exprime a % molar de paragonite nas amostras estudadas.

Na mesma tabela representa-se a % molar de fengite, expressa pela razão (Si–6)/2.

O conteúdo de paragonite é, como se esperava, praticamente (ou mesmo) insignificante, enquanto que o conteúdo em fengite ronda os 20% nas amostras do

migmatito, e os 17% nas restantes.

A dispersão de valores é pequena em ambos os casos, se bem que a magnitude das diferenças seja maior no caso da % molar de paragonite.

Nenhum tipo de correlação se consegue estabelecer entre os conteúdos de uma e outra fase.

Tendo por base a definição de fengite, dada anteriormente, foram calculadas de seguida, as razões Si:Al, cujos resultados se apresentam na tabela 11.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Na / (Na + K)	0,11	0,037	0,082	0,071	0,061	0,061	0,18	0,045
(Si - 6) / 2	20,59	19,34	19,36	17,41	16,77	16,59	16,85	17,49

Tabela 10 - Percentagem molar de paragonite e percentagem molar de fengite nas micas analisadas.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Si / Al	3,22	3,05	2,74	2,39	2,37	2,29	2,18	2,35

Tabela 11 - Razões Si:Al nas micas analisadas, tendo em vista a distinção das fengites.

Da observação da tabela, conclui-se que as únicas amostras que podem ser denominadas fengites, correspondem às micas retiradas do xisto regional residual e da amostra de migmatito alterado de grão mais fino.

As outras micas são, por exclusão de partes, moscovites.

De facto, as composições químicas das micas analisadas não se afastam muito da composição usual das moscovites encontradas em xistos ou da composição ideal das moscovites, referidas na bibliografia (Deer, Howie e Zussman, 1971), respectivamente no caso das micas analisadas terem sido ou não retiradas do migmatito.

O teor em SiO₂ varia entre 44,6% e 50,95%, correspondendo os valores mais baixos

à mica da fácies pegmatítica e os mais elevados à mica do micaxisto, seguida das do migmatito.

Quanto ao Al_2O_3 , o conteúdo mais elevado observa-se na moscovite da fácies graisenizada, enquanto que aquelas que foram extraídas do micaxisto e do migmatito proporcionam agora os valores mais baixos.

O TiO_2 foi registado apenas nas amostras do micaxisto e do migmatito, apresentando valores de 0,15%, 1,01% e 1,08%.

O Fe foi analisado como Fe total. Os valores mais elevados são proporcionados pelas amostras da fácies pegmatítica, enquanto a mica do *greisen* apresenta o valor mais baixo. Neste ponto, os resultados obtidos afastam-se mais da composição ideal da moscovite, segundo a qual o teor de Fe total seria mais baixo do que o de Mn. No entanto, os autores referidos apontam casos em que o Fe_2O_3 e/ou o FeO chegam a atingir valores entre dois e quatro por cento.

Os valores encontrados para o Na_2O e para o K_2O enquadram-se na composição das moscovites e das fengites, embora se registe um certo afastamento relativamente à “composição ideal”. No caso da amostra M7, correspondente à fácies graisenizada, o conteúdo em Na_2O é substancialmente baixo. Porém, um teor muito baixo neste óxido é habitual nos *greisens* (Chauris, 1965; Stenprok e Skvor, 1974; Nemec e Tencik, 1976; Hall, 1971; Charoy, 1979), sendo portanto de esperar que a sua distribuição na fase micácea desenvolvida durante o processo de graisenização seja idêntica.

Um conteúdo mais baixo em potássio, quando está associado a um aumento de água (que origina uma perda ao rubro mais elevada do que o normal), e por vezes também de sílica, pode estar relacionado com um processo de alteração da moscovite.

O teor em lítio é baixo. Os valores mais elevados de LiO_2 são da ordem de 1% e registam-se nas micas da fácies pegmatítica, enquanto que o valor mais baixo ocorre na mica do *greisen*.

Os teores de boro e de flúor são muito baixos. O boro tem um comportamento inverso ao do lítio, apresentando teores mais elevados nas amostras em que aquele apresenta teores mais baixos, enquanto que com o flúor se passa o contrário, havendo entre este elemento e o lítio uma correlação positiva. No entanto, os valores de F são ainda mais baixos dos que os de Li.

Quanto ao lítio, uma simples passagem pela literatura especializada, mostra que este elemento é considerado como tendo um papel importante, senão mesmo preponderante, ao nível das micas, ao longo dos processos metassomáticos posmagmáticos. No entanto, a tendência para o enriquecimento em Li é prococe e corresponde a uma evolução puramente (tardi) magmática (Charoy, 1979). O mesmo autor apresenta como exemplo para este facto a mica que isolou de um pegmatito e que usou no seu estudo.

As fácies pegmatíticas representam de facto termos das séries evolutivas graníticas originados a partir do magma residual rido em gases, que pode conter concentrações ocasionais de elementos voláteis como o Li, F, B, Cl, entre outros. Por esta razão, é natural que as fases minerais que as constituem, e neste caso particular a mica, apresentem teores mais elevados desses elementos do que as que se formaram noutras condições.

Já anteriormente, Hall (1971) havia mostrado que a graisenização desenvolve fases micáceas fortemente aluminosas não litiníferas.

Estas observações parecem mostrar que, ao longo da graisenização a actividade do lítio ao nível das fases micáceas começará por aumentar, para diminuir notavelmente nas fases posteriores, contrariamente ao que, no geral, mostra a geoquímica global (análises da rocha total), ou seja, uma importância crescente do lítio ao longo dos processos de alteração (Charoy, 1979).

Os dados relativos às amostras estudadas no presente trabalho não estão portanto em desacordo com esta leitura. No entanto os teores em Li são muito mais baixos do que os constantes na bibliografia, para as micas, ao longo do processo de alteração; apenas as micas da fácies pegmatítica apresentam valores de LiO_2 análogos aos publicados para o mesmo tipo de amostras.

O facto do valor mais baixo do teor em F se observar na mica do *greisen*, está de

acordo com os dados de Fuge (1977). Este autor está convencido que o F tem um papel importante no processo de graisenização, mas não se fixa na(s) fase(s) mineral(s) neoformada(s), concentrando-se ao nível da fase fluida hidrotermal.

Estes dados serão depois confrontados com os dados obtidos nas amostras que representam as rochas (ou fácies globais), para ver se a distribuição e a variação de alguns elementos são semelhantes às observadas para o mineral individualizado.

O facto de confrontarmos os resultados obtidos neste estudo com outros já publicados, não quer dizer que um paralelismo com a literatura seja necessário, nem tão pouco provável, uma vez que a evolução geoquímica é diferente tratando-se de rochas diferentes.

Se em termos de variação os dados do presente estudo se apresentam semelhantes aos de outros trabalhos, seria impossível esperar que isso se verificasse em termos dos teores observados. A maioria dos estudos têm sido efectuados sobre os depósitos do SW de Inglaterra, onde os granitos são (ou supostamente são) apresentam teores em elementos traço litófilos (Li, F, B e Rb) que ultrapassam, muitas vezes largamente, os clarkes habitualmente reconhecidos nos granitos. Face a estas anomalias, é natural que as fases minerais que se originam durante o processo de alteração desses granitos apresentem teores mais elevados desses elementos do que os que é comum encontrar.

6.3. Os feldspatos

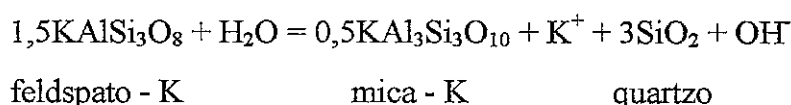
Quimicamente, a maioria dos feldspatos pode ser classificada como membros do sistema ternário $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Os termos da série compreendida entre $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e KAlSi_3O_8 são chamados feldspatos alcalinos. O extremo da série mais rico em sódio é monoclinico e denomina-se albite, enquanto que o termo mais rico em potássio existe num grande número de estados estruturais, correspondendo a microclina ao termo de mais baixa temperatura, triclinico, e a sanidina ao termo de temperatura mais alta, monoclinico.

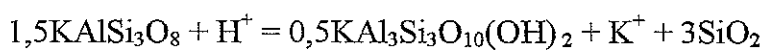
Na estrutura da microclina podem ocorrer variações que determinam o grau de afastamento da simetria monoclinica, ou obliquidade (também denominada triclincidade). As microclinas que têm obliquidade máxima são chamadas “microclinas máximas”,

correspondendo estas às temperaturas de formação mais baixas.

Na alteração hidrotermal, dá-se a conversão de silicatos anidros em silicatos hidratados (micas e minerais argilosos), com consumo do ião H^+ , e um exemplo típico dessa conversão é dado pela transformação de feldspato potássico em mica potássica e quartzo, com libertação de K^+ para o meio envolvente, segundo as reacções seguintes (Pirajno, 1992):



que quando somadas dão:



Este tipo de reacções pode ser o ponto de partida para a formação de caulinite. Embora esse mineral se possa originar directamente por alteração do feldspato, os estudos efectuados têm mostrado que o mais vulgar é que haja uma fase micácea intermédia.

6.3.1 Selecção das amostras

As reacções em feldspatos e micas que ocorrem durante a hidrólise estão determinadas experimentalmente para sistemas transportadores de K ou Na ($K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ou $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$), que estão, respectivamente, relacionados com a presença de microclina ou de albite (Hemley e Jones, 1964).

Nesta base, bem como do exposto anteriormente, resolvemos analisar o feldspato da fácies mais pegmatítica, que estará certamente implicado nos processos referidos, para verificar de que tipo se tratava.

6.3.2. Caracterização estrutural por difracção de raios-x

Reconhecer a presença de feldspatos, quando aparecem em misturas com outros minerais, e distinguir os feldspatos alcalinos das plagioclases com base em espectros de difracção de raio-x não é, geralmente, difícil. Porém, uma caracterização precisa de um feldspato, em termos de composição e estado estrutural, nunca poderá ser obtida tendo por base apenas os dados fornecidos por esta técnica.

Embora os membros das séries puros em K, Na ou Ca não se possam confundir entre si, os termos intermédios têm normalmente espectros muito semelhantes.

O difractograma de um feldspato apresenta reflexões mais fortes situadas nos intervalos (2θ) a que correspondem espaçamentos de 3,30 - 3,19 Å e 4,22 - 4,03 Å. As reflexões, médias a fracas, entre os 6,4 Å e os 6,5 (a 6,7) Å são também características.

Dos valores referidos, os mais baixos correspondem às composições mais ricas em Na, enquanto que os espaçamentos mais elevados correspondem aos feldspatos ricos em K.

Segundo estas informações, a amostra de feldspato estudada apresenta um espectro de DRX característico de um feldspato potássico (figura 29).

No entanto, segundo Smith (1974), todos os feldspatos potássicos apresentam espectros de pós intermédios entre o da microclina de baixa temperatura (microclina máxima de Borg e Smith, 1969) e o da sanidina de baixa temperatura (ortoclase). O espectro da sanidina de alta temperatura é, por sua vez, muito similar ao da ortoclase.

As relações entre os espaçamentos $d(hkl)$ e a composição tornam-se, portanto, ainda menos lineares nos feldspatos do que noutras espécies minerais onde as diferentes variedades têm espectros semelhantes.

Assim, embora segundo dados encontrados na bibliografia, para vários feldspatos, o espectro da amostra em estudo se aproxime mais dos espectros característicos da microclina do que dos espectros característicos da ortoclase, torna-se por enquanto prematuro tirar conclusões quanto à denominação a atribuir ao feldspato.

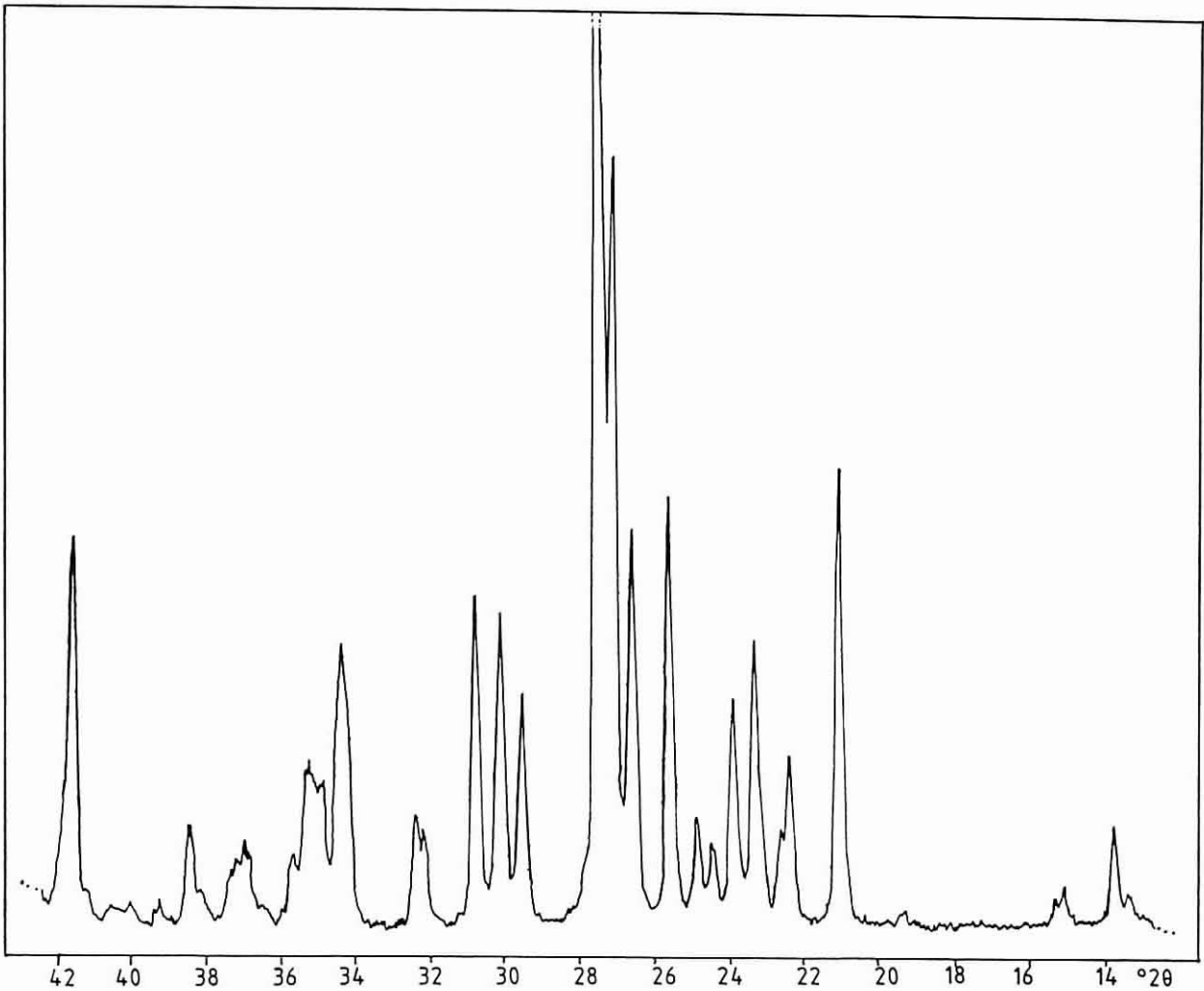


Figura 29 - Espectro de DRX do feldspato analisado, mostrando as reflexões características do feldspato potássico.

6.3.3. Análise química

A análise química da amostra de feldspato estudada é apresentada na tabela 12.

O valor encontrado para a perda ao rubro é algo elevado, o que pode dever-se a uma alteração insipiente do mineral, que terá aumentado o seu teor em água.

Ref ^a .	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe (t)	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P.R.	Total
FP	–	19,64	64,79	0,19	–	–	–	1,03	13,06	0,61	99,32

Tabela 12 - Resultados da análise química do feldspato da fácies pegmatítica (teores em % de óxidos).

Considerando nulas as percentagens dos elementos cujo teor na amostra se situa abaixo dos 200 ppm, a percentagem total obtida é de 99,32%. A causa de não se atingir os 100% pode ser imputável a erros analíticos de vária índole mas, tratando-se de feldspatos deve ter-se em conta que o conteúdo em Ba, não analisado, pode também estar a contribuir para esse facto, pois que por vezes pode atingir valores até 1%.

Comparando estes resultados com as análises encontradas na bibliografia, para vários tipos de feldspatos, verifica-se que a amostra problema tem uma composição que se aproxima muito das composições encontradas para as microclinas, não estando muito afastada da “microclina máxima”. No entanto, também são referidos casos de ortoclases com um teor de K_2O igualmente elevado, o que tornaria as duas composições muito próximas. Estes são no entanto casos mais raros, sendo muito provável que o feldspato analisado seja microclina.

A dúvida deixará por completo de persistir, se na observação ao microscópio o mineral apresentar as características distintivas da microclina.

6.3.4. Estudo petrográfico

Uma vez que o tamanho de alguns cristais o permitia, foi executada uma lâmina delgada do mineral, para observação ao microscópio.

A microclina raramente ocorre sem geminação. Por vezes apresenta quer a geminação da albite quer a da periclina mas, a maior parte das vezes apresenta ambas, facto que proporciona um aspecto quadriculado ou axadrezado característico. Quando se examina a amostra em estudo com nicóis cruzados, consegue ainda distinguir-se o quadriculado típico já referido, embora o mineral apresente sinais de alteração avançada.

Assim, podemos seguramente concluir que estamos em presença de microclina.

A alteração evidenciada nesta observação ao microscópio, vem ainda em favor do valor elevado encontrado para a perda ao rubro, que será devido, provavelmente, à água estrutural presente nos minerais de alteração. Onde ocorre decomposição hidrolítica intensa de silicatos, ocorre também quase sempre alteração propilítica, na qual o fenómeno de hidratação é dominante, causando alterações estruturais e na composição química.

6.4. A turmalina

A turmalina é um mineral que ocorre tipicamente em pegmatitos graníticos, e rochas circundantes, em filões pneumatolíticos e em alguns granitos. A associação mineralógica característica é com os minerais mais comuns dos pegmatitos: microclina, moscovite, quartzo e albite.

A turmalina de ocorrência mais comum é a de cor preta, denominada “schorl”, rica em ferro. As turmalinas ricas em ferro têm, muitas vezes, afinidade com o *greisen*.

6.4.1. Ocorrências no depósito

No depósito de caulino de S. Vicente de Pereira, a turmalina aparece principalmente associada aos veios de quartzo, junto aos bordos daqueles ou fazendo parte da fácies mais pegmatítica que os rodeia.

Neste ambiente os cristais de turmalina são de cor preta, com brilho vítreo e de pequenas dimensões. Não obstante a pequena dimensão, consegue-se por vezes distinguir a forma prismática característica dos cristais.

Mais raramente ocorre em pequenos filonetes ou veios escuros, onde o mineral aparece friável, com granulometria muito fina, não se reconhecendo a forma característica dos cristais, nem mesmo relíquias dela. Este tipo de ocorrências dá-se atravessando o material caulinizado, e associado às fácies graisenizadas. Neste último caso as turmalinas ocorrem por vezes disseminadas ao redor dessas fácies, tendendo a ser particularmente abundantes em zonas de fracturação.

6.4.2. Análise por difracção de raios-x

Em amostras dos dois tipos de ocorrências referidos, o mineral que supostamente era turmalina foi cuidadosamente separado dos outros, sendo depois reduzido a pó fino e levado à difracção de raios-x.

Com este procedimento interessava-nos essencialmente verificar se o material mais fino dos veios escuros se identificava com a estrutura cristalina da turmalina, ou era já

apenas um mero produto da sua alteração.

Os difractogramas mostraram um espectro característico da turmalina no caso em que esta ocorre associada aos veios de quartzo. No caso em que o mineral se apresentava alterado, isso refletiu-se pela menor agudez e altura dos picos, que no entanto aparecem com os espaçamentos $d(hkl)$ característicos da turmalina, o que confirma, portanto, tratar-se em ambos os casos desse mineral.

6.4.3. Análise química

A turmalina é um silicato de boro e alumínio, de composição complexa que pode expressar-se pela fórmula geral $XY_3Al_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$, na qual:

X é normalmente Na, podendo ser parcialmente substituído pelo K ou pelo Ca;
Y pode ser Fe^{2+} , Mg ou (Al+Li), dependendo da variedade de turmalina; o Mn pode também entrar nesta composição, bem como o Fe^{3+} .

Apenas se efectuou a análise química da turmalina que ocorre associada aos veios de quartzo, uma vez que a alteração a que possa ter estado sujeita tem por certo muito pouco significado no quimismo da amostra, o que provavelmente não se verifica com as outras ocorrências deste mineral, onde por sua vez se tornava impraticável o isolamento da fase “pura”.

Os resultados da análise química apresentam-se na tabela 13, mostrando um teor em ferro típico da variedade denominada “schorl”. Os teores dos restantes elementos são semelhantes aos das análises encontradas na bibliografia para exemplares deste tipo de turmalina, salientando-se o valor extremamente baixo para o K_2O . O teor algo mais baixo de Al_2O_3 e algo mais elevado de SiO_2 e MgO pode dever-se, por um lado à substituição do Al pelo Si, por outro lado ao facto do Al poder ter sido substituído pelo Mg, na posição Y.

Ref ^a .	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe (t)	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	P.R.	Total
TUR	2,21	31,08	35,92	0,60	0,54	16,69	0,11	1,15	0,027	9,79	2,69	100,8

Tabela 13 - Análise química, em percentagem de óxidos, da turmalina que ocorre associada aos veios de quartzo.

Do que atrás foi dito e que nos foi permitido observar, pensamos que as ocorrências referidas dizem respeito a duas gerações diferentes de turmalina. A turmalina que ocorre em finos veios atravessando o migmatito argilizado e aquela que aparece mais directamente relacionada com o *greisen* não se formaram provavelmente pelo mesmo processo, ou pelo menos, na mesma altura.

Alguns dos veios de quartzo que terão precipitado quando do processo de formação da caulinite também contêm turmalina nos bordos, o que implica o aparecimento de turmalina num ambiente menos salino e de temperatura mais baixa do que o que se verifica no processo de graisenização, ou que tenha havido um processo de recristalização do quartzo, o que é de facto mais provável.

Se nos reportarmos à bibliografia, às análises obtidas por Fuge e Power (1969) para turmalinas de gerações sucessivas, os resultados obtidos para a turmalina de S. Vicente de Pereira que analisamos só se comparam com os da turmalina associada ao *greisen*, devido ao teor em Fe. Este facto está de acordo com as observações de campo - próximo do veio onde foi recolhida a amostra encontra-se uma fácies graisenizada, ou pelo menos um produto garantidamente resultante da alteração do *greisen*.

No entanto, o nosso estudo relativamente à turmalina baseou-se essencialmente na sua identificação; não enveredamos pelo estudo da evolução geoquímica das fases turmalíníticas, facto que nos permite apenas fazer algumas inferências quanto à turmalinização, essencialmente baseadas na relação com os processos que aparecem espacialmente com ela relacionados.

De qualquer modo o boro é classicamente reconhecido como elemento “pneumatolítico” (como o F e o Li) e também como um constituinte volátil característico dos magmas residuais, parecendo lógico para a maior parte dos autores que encontre a sua expressão no cortejo metassomático que acompanha e caracteriza os fenómenos posmagmáticos, podendo a sua manifestação ser localmente exagerada ocorrendo um desenvolvimento maciço de turmalina (Charoy, 1979).

6.5. O quartzo

O quartzo é um dos minerais mais abundantes na natureza, ocorrendo como constituinte essencial de uma grande variedade de rochas, desde as ígneas, intrusivas e extrusivas, às metamórficas e sedimentares. Nos depósitos hidrotermais ocorrem também, normalmente, quantidades substanciais de quartzo, muitas vezes constituindo veios ou filões.

A composição química do quartzo é geralmente muito próxima dos 100 por cento de SiO_2 .

Os polimorfos de sílica mais importantes são o quartzo, a tridimite e a cristobalite (Fenner, 1913), utilizando-se a nomenclatura α e β para representar, respectivamente, as fases de temperatura mais baixa e mais elevada de cada um.

O quartzo α é estável desde a temperatura atmosférica até 570°C , enquanto o quartzo β é estável no intervalo de temperaturas $570^\circ - 870^\circ \text{C}$. Os campos de estabilidade da tridimite e da cristobalite são atingidos para temperaturas mais elevadas, situando-se, respectivamente, entre os 870° e os 1470°C e acima dos 1470°C . Estes dois últimos minerais podem existir a temperaturas mais baixas, mas como formas metaestáveis.

A distinção entre os diferentes polimorfos pode ser feita com base num diagrama de raios-x de pó, por comparação com os resultados obtidos para amostras com estruturas próximas das ideais para cada mineral.

O quartzo- α é de longe a forma mais comum; a tridimite e a cristobalite ocorrem preferencialmente em rochas vulcânicas.

6.5.1. Ocorrências no depósito em estudo

Quanto à abundância deste mineral, o depósito de caulino de S. Vicente Pereira não foge à regra. O quartzo está presente, em quantidade apreciável, em todas as fácies que se observam e das quais recolhemos amostras. As rochas migmatíticas alteradas (enriquecidas em caulinite) são ainda atravessadas por veios de quartzo, por vezes associados à turmalina, de espessuras muito variáveis. Estes veios são por norma rectilíneos, aparecendo apenas localmente anastomosados.

É o quartzo que constitui estes veios que tem para nós particular interesse. O seu estudo, principalmente a microtermometria de inclusões fluidas, pode fornecer-nos importantes informações acerca dos fluidos que interagiram com aquelas rochas, e das condições que presidiram à formação da caulinite.

O quartzo que ocorre nesses veios pode estar de facto relacionado com processos deutéricos distintos.

Durante a graisenização, por exemplo, ou outros processos posmagmáticos precoces relativamente ao desenvolvimento da caulinização, podem formar-se veios quartzosos, se a fracturação da rocha encaixante o permitir. As soluções ou fluidos libertados nessa fase, geoquimicamente desequilibrados em relação à rocha granítica podem penetrá-la e provocar a sua alteração, principalmente por hidrólise. O quartzo que precipita nas fracturas, colmatando-as, provém, pelo menos em parte, destas reacções, embora a sílica possa também ser introduzida directamente pelos fluidos circulantes. O domínio de temperaturas pode situar-se acima dos 300°C e a salinidade das soluções rondar os 10% NaCl (Charoy, 1979).

Mais tardiamente, a temperaturas mais baixas e sob intensidade crescente do metassomatismo do ião H^+ , acaba por se iniciar o processo de caulinização. As zonas fortemente caulinizadas são frequentemente atravessadas por veios de quartzo, observando-se por vezes um aumento da cristalinidade da caulinite quanto mais perto destes, o que sugere a contemporaneidade dos dois minerais.

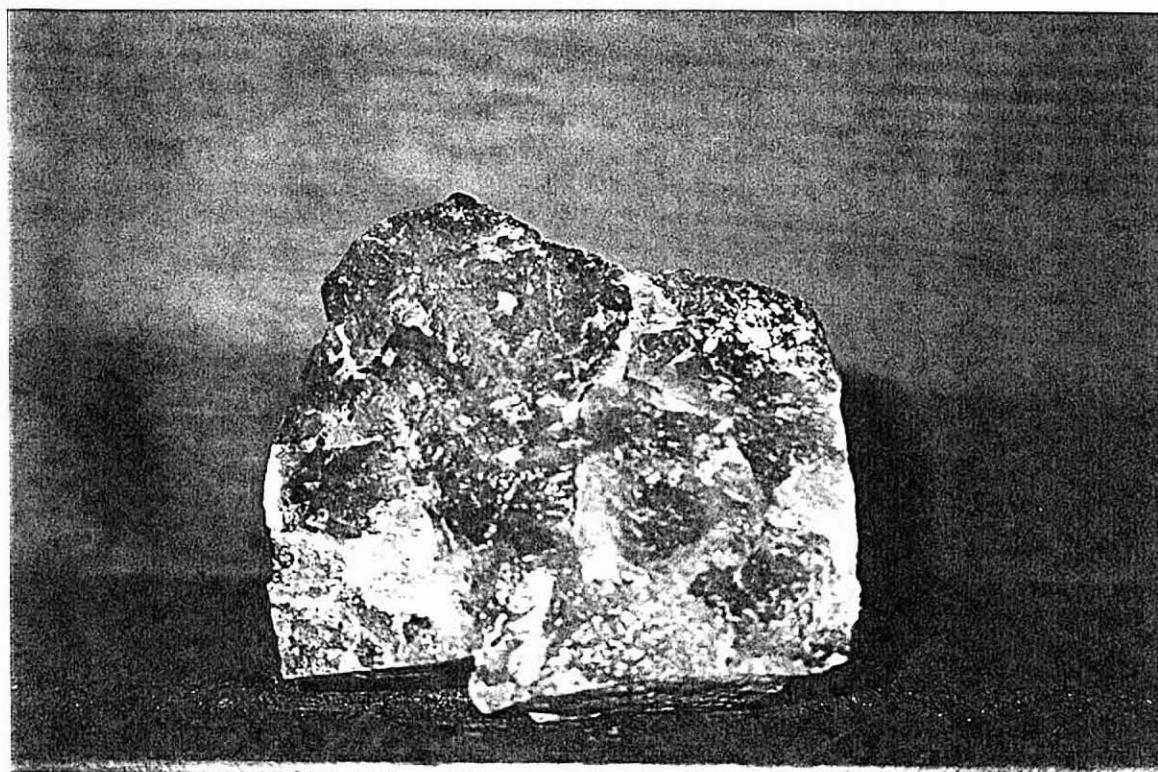
A destruição dos feldspatos produz importantes quantidades de sílica e, uma vez que a solução inicial está quase certamente em equilíbrio com o quartzo (solução saturada em SiO_2) a sílica libertada tem que precipitar, constituindo o preenchimento da fractura, ou seja, o filão ou veio de quartzo.

Estes veios de quartzo que ocorrem intimamente relacionados com a caulinização não devem ser considerados como a sua causa, mas como uma consequência directa do fenómeno (Charoy, 1979). A origem comum poderá ser confirmada pelo estudo das inclusões fluidas.

6.5.2. Selecção das amostras

Foram seleccionadas duas amostras da parte norte do depósito e uma da parte sul. Das primeiras, uma delas proveio de um pequeno veio, de 3 a 5 cm de espessura, onde o quartzo aparecia associado à turmalina, enquanto a outra, recolhida algumas bancadas mais acima, foi retirada de um filão com espessura de 8-10 cm, que atravessa a fácies de granulometria mais fina, junto ao tecto do qual se encontrava uma considerável mancha caulínica (Cap. 4.1.). Estas amostras serão daqui para a frente designadas pelas referências Q1 e Q2, respectivamente.

Em ambas as amostras, o quartzo apresenta um aspecto leitoso, ligeiramente fumado (fotografia 14). No entanto, o filão mais espesso localiza-se numa zona onde a caulinização é bastante mais intensa do que naquela onde foi recolhida a amostra do veio mais estreito, o que pode relacioná-los com diferentes origens.



Fotografia 14 - Fragmento de quartzo recolhido no veio mais espesso do sector norte - Q2 (x1). O aspecto ligeiramente fumado é bem visível.

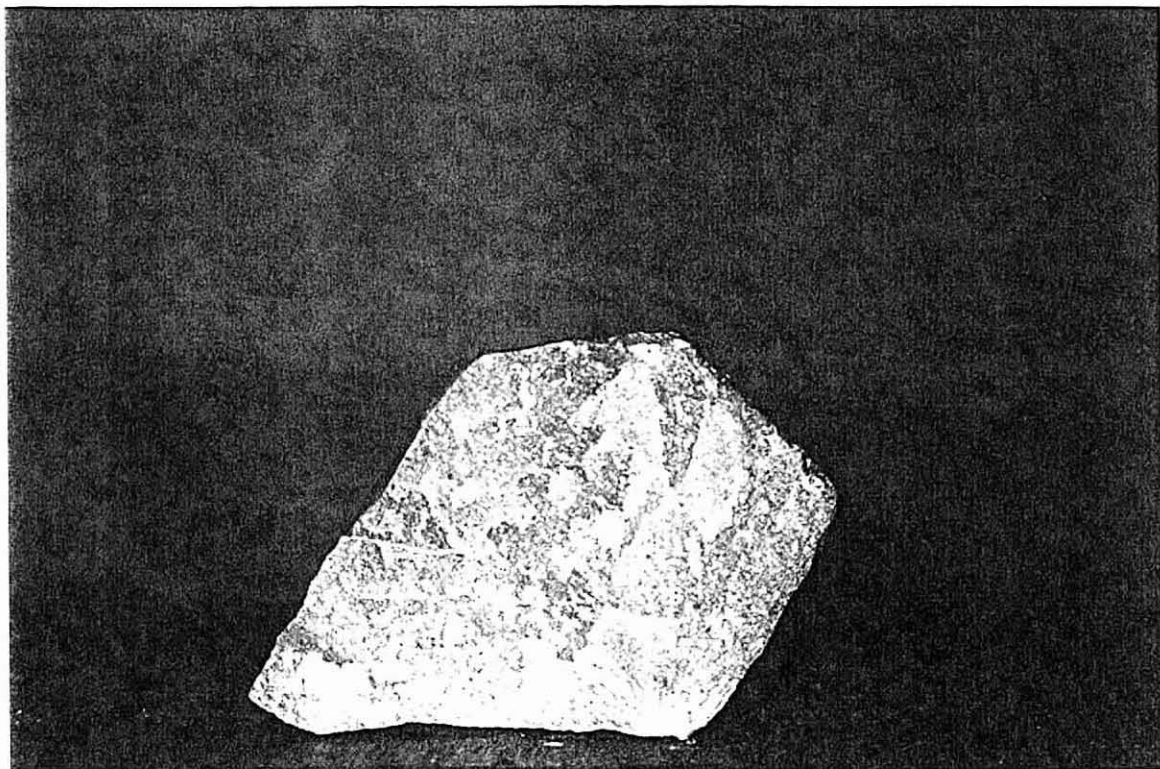
O veio mais estreito (Q1), mais perto do contacto entre o migmatito e a fácies graisenizada, poderá corresponder a um estágio de alteração mais precoce relativamente ao

veio mais espesso. Este último (Q2), relacionado com alteração argílica intensa, é muito provavelmente contemporâneo do processo de caulinização, tendo resultado da precipitação da sílica residual em que a solução se torna enriquecida devido à hidrólise dos feldspatos e à mais ou menos completa leixiviação dos cátions alcalinos (bases), enquanto prossegue a formação de caulinite.

Os dados da microtermometria de inclusões fluidas sobre estas amostras permitir-nos-ão confirmar ou pôr de parte esta hipótese.

A amostra recolhida na parte sul do depósito, corresponde a um veio de quartzo leitoso, com cerca de 10 cm de espessura, situado numa parte muito caulinizada e junto ao qual ocorrem filonetes muito finos de turmalina (fotografia 15). Será designada por Q3.

Pelas razões apontadas anteriormente para a amostra Q2, pensamos que também este quartzo é contemporâneo do processo de caulinização.



Fotografia 15 - Fragmento do quartzo recolhido num veio do sector sul - Q3 (x1).

6.5.3. Análise por difracção de raios-x

As três formas cristalinas principais de SiO_2 - quartzo, tridimite e cristobalite - têm estruturas cristalinas distintas, tendo cada uma um campo de estabilidade bem definido sob condições de equilíbrio (figura 30).

Contudo, as transformações de umas para as outras são um tanto lentas, de tal modo que as formas de alta temperatura, tridimite e cristobalite, podem existir como metaestáveis abaixo das suas temperaturas de inversão (figura 31), embora talvez mais de 95% das inversões se dê, de facto, num intervalo de 2,5 a 3° C.

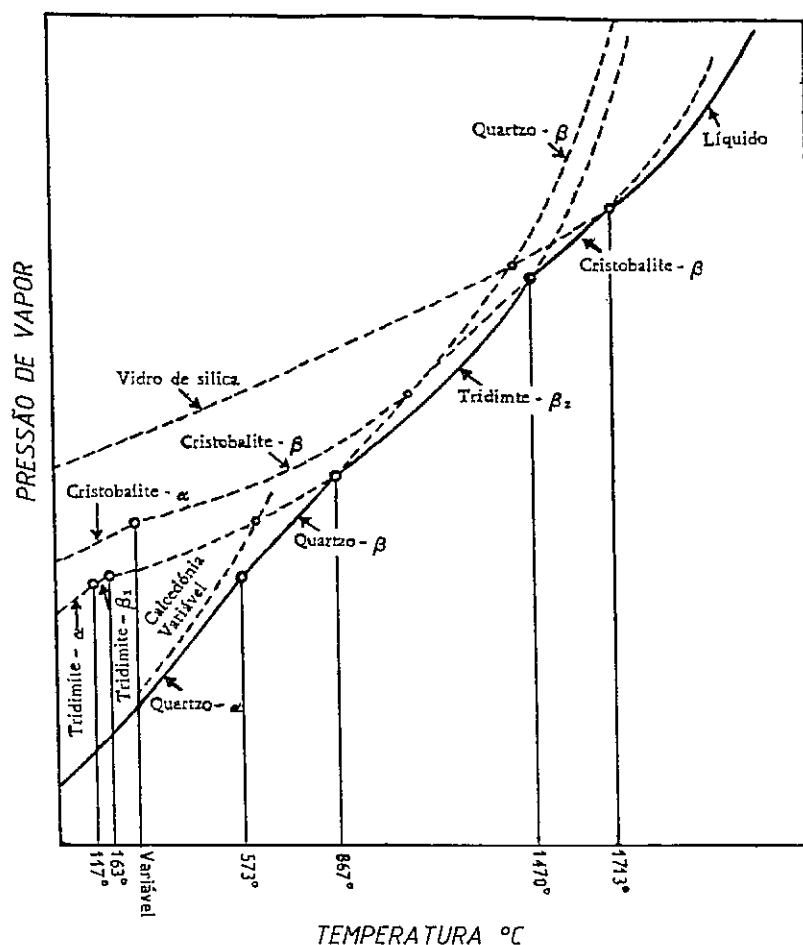


Figura 30 - Relações de estabilidade dos minerais do grupo da sílica (segundo Fenner, 1913).

Assim sendo, os espectros de difracção de raios-x das diferentes fases são também distintos, sendo este o método usado no presente estudo para fazer essa distinção.

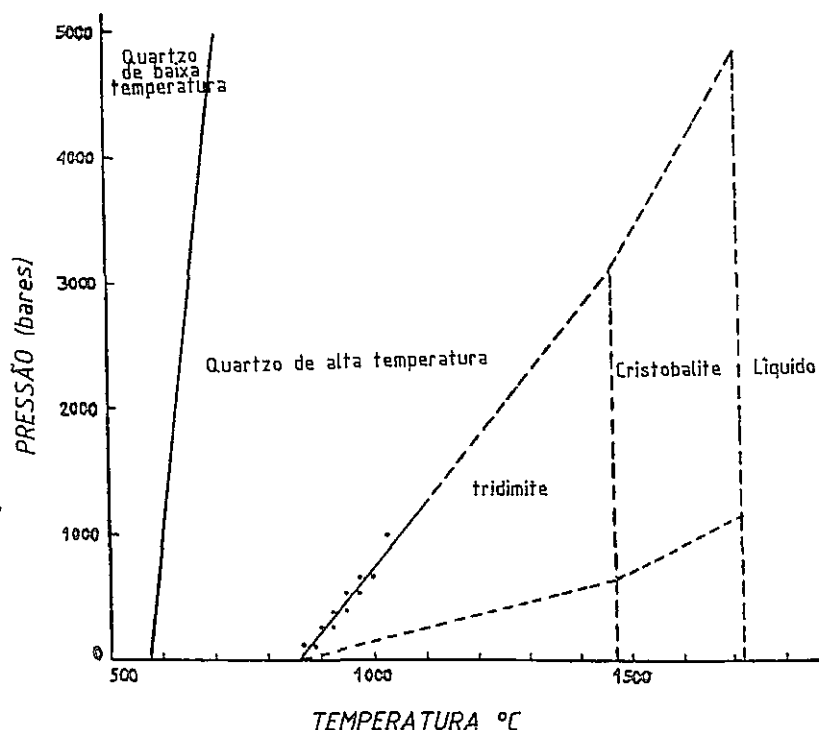


Figura 31 - Diagrama de pressão - temperatura para o SiO_2 (segundo Tuttle, O.F. e Bowen, N.L., 1958).

Por comparação com os espaçamentos típicos, encontrados na bibliografia, confirma-se que todas as amostras correspondem a quartzo do tipo α , ou seja, de baixa temperatura.

Com base nas observações já feitas no depósito, não era de facto de esperar a presença de tridimite ou de cristobalite, nas suas formas estáveis. No entanto, o aparecimento de uma das formas metaestáveis destes minerais poderia ser-nos útil pois funcionaria como geotermómetro.

6.5.4. Estudo petrográfico

Amostra 1(Q1):

A observação da lâmina sob luz plana polarizada, não permite visualizar a individualização dos cristais de quartzo. No campo de cor uniforme apenas se identificam alguns cristais de moscovite, que ocorrem esporadicamente.

As inclusões ocorrem em toda a extensão da amostra, conferindo-lhe, quase na totalidade, um aspecto muito “empoeirado”. Algumas inclusões estão nitidamente alinhadas ou fazem parte de grupos extensos, enquanto outras estão simplesmente disseminadas por toda a lâmina; na generalidade são de dimensões muito reduzidas. Mais pormenores acerca das inclusões desta e das outras amostras, são tratados na secção seguinte.

Na observação com nicóis cruzados distinguem-se facilmente os cristais, que se apresentam como que encaixados uns nos outros, xenomórficos e com dimensões muito variadas.

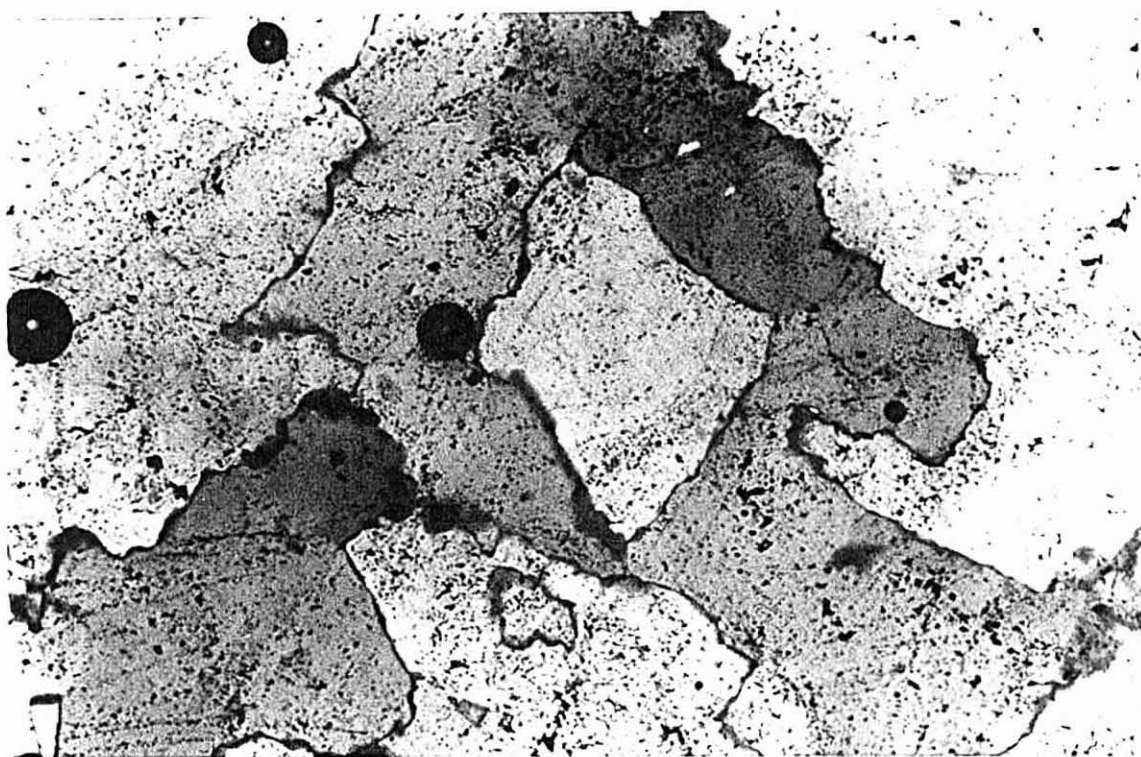
Nos bordos de alguns cristais verifica-se uma diferença na absorção da luz, relativamente ao interior, o que indica provavelmente um crescimento descontínuo. Um crescimento em fases pode também ter sido o responsável pela irregularidade dos contornos, alterando uma textura inicialmente em mosaico.

Muitos dos cristais mais pequenos extinguem uniformemente mas outros, bem como os de maiores dimensões, apresentam uma extinção muito ondulante.

Em determinadas zonas observam-se microfracturas, algumas das quais têm um preenchimento de moscovite. Em vez de se ter dado o preenchimento após a fracturação, podia haver uma associação dos dois minerais, tendo a fracturação ocorrido nessa zona. Outros cristais de moscovite ocorrem ao acaso, sem relação com nenhuma zona específica, o que corrobora essa hipótese.

Esta observação faz supor que este quartzo tenha alguma relação com o *greisen*, o que poderá ser confirmado em presença dos dados das inclusões fluidas.

A fotografia 16, tirada sob nicóis cruzados, mostra alguns dos aspectos descritos para esta amostra.



Fotografia 16 - Quartzo de um veio de pequena espessura, associado a turmalina, recolhido no sector norte do depósito (Q1); ampliação x100.

Amostra 2 (Q2):

Também aqui, a observação em nicóis paralelos não permite, na maior parte da amostra, identificar os cristais individuais. São excepção algumas zonas nas quais uma observação mais atenta, permite a visualização de alguns contornos.

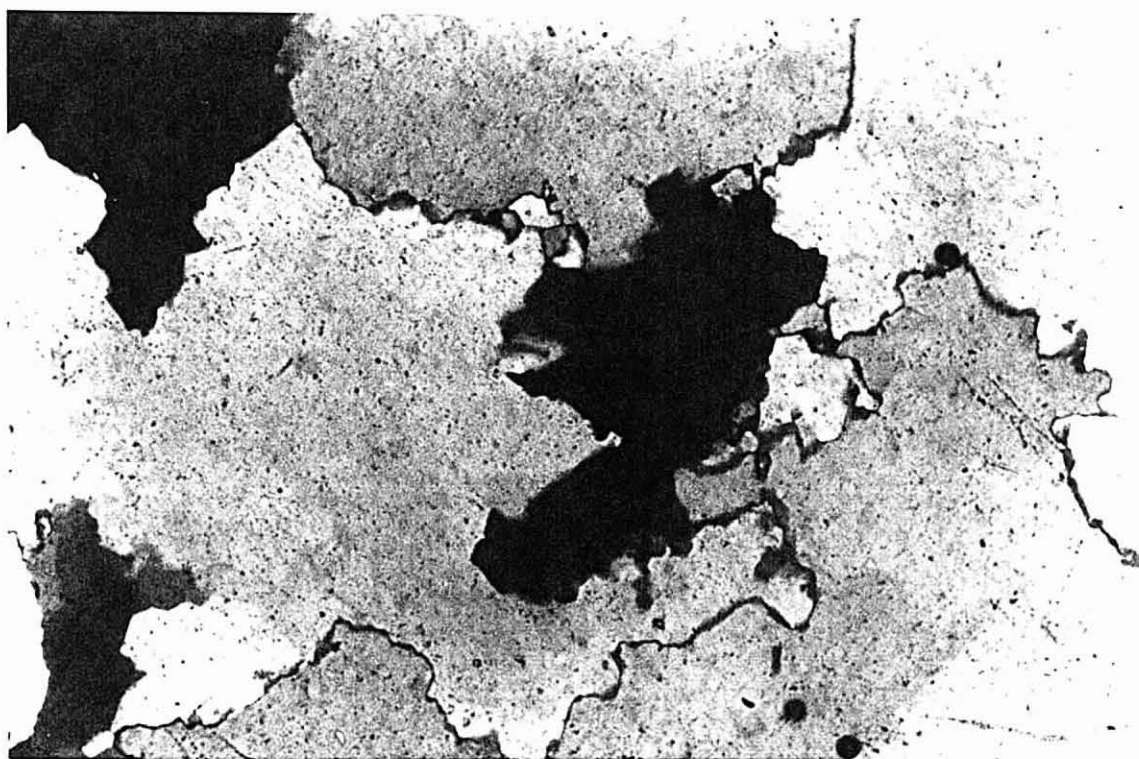
As inclusões fluidas encontram-se por vezes alinhadas, cruzando-se esses alinhamentos em vários pontos, dando origem a um aspecto quadriculado em certas zonas. As inclusões que se encontram mais espalhadas conferem à amostra um aspecto empoeirado. Todavia, as inclusões são em menor número do que na amostra anterior.

Observa-se também alguma fracturação que, no entanto, se identifica melhor em nicóis cruzados. Sob este tipo de iluminação vê-se ainda que algumas das microfracturas estão preenchidas por material partido ou esmagado, da mesma espécie, ou por quartzo microcristalino.

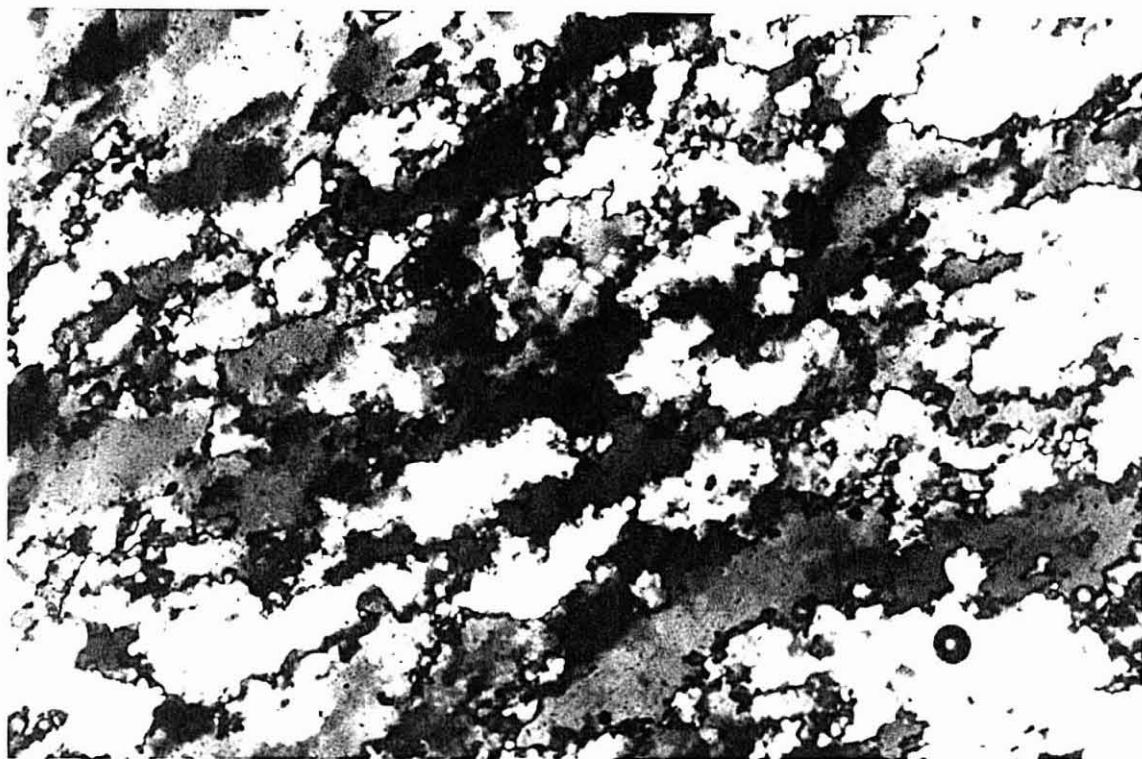
Em nicóis cruzados conseguem também distinguir-se os cristais individuais, o que nos permite também verificar que a amostra não tem um aspecto uniforme ao longo de toda a secção. A maior parte da lâmina é ocupada por cristais xenomórficos, com contornos extremamente irregulares, nos bordos dos quais se observa por vezes uma diferente capacidade de absorção da luz relativamente ao interior (fotografia 17).

Porém, há zonas que estão ocupadas por material microcristalino, cujos cristais, alongados, são também muito irregulares e apresentam-se orientados, o que denuncia um processo de recristalização ou de crescimento mais tardio, sob outras condições (fotografia 18).

A extinção é muito ondulante em toda a amostra, extinguindo-se uniformemente apenas alguns cristais de menores dimensões. Alguns cristais apresentam ainda maclas.



Fotografia 17 - Quartzo de um veio com cerca de 10 cm de espessura, recolhido no sector norte do depósito (Q2). Textura xenomórfica; ampliação x100.



Fotografia 18 - Outro aspecto da textura do mesmo quartzo. O material microcristalino apresenta-se orientado; ampliação x40.

Amostra 3 (Q3):

Observada em nicóis paralelos a amostra tem um aspecto uniforme, distinguindo-se raramente alguns contornos. Todo o campo parece estar ocupado por cristais em geral de maiores dimensões do que os das outras amostras.

As inclusões fluidas encontram-se espalhadas por toda a lâmina, são de dimensões muito reduzidas e ocorrem em grande número, o que lhe turva completamente a limpidez.

A maior parte das inclusões parece atravessar toda a superfície seguindo uma direcção preferencial que, no entanto, não está relacionada com o sentido de crescimento dos cristais. Também há inclusões que seguem alinhamentos isolados, que se cruzam nalguns pontos, controlados por microfracturação. Este último aspecto é visível em nicóis cruzados, bem como alguns casos (raros) em que as inclusões definem o contorno dos cristais.

Também em nicóis cruzados se conseguem individualizar melhor os cristais. Neste

caso porém, mantem-se a tendência observada em nicóis paralelos - individualizam-se poucos cristais, quase todos de dimensões maiores do que os das outras amostras, tendo a maior parte da amostra um aspecto bastante uniforme em termos de textura.

A extinção é muito ondulante em toda a lâmina.

Nas fotografias 19 e 20 estão representados dois aspectos que ocorrem em lâminas diferentes desta amostra, correspondendo a secções perpendiculares.

6.5.5. Microtermometria de inclusões fluidas

6.5.5.1. Selecção das amostras

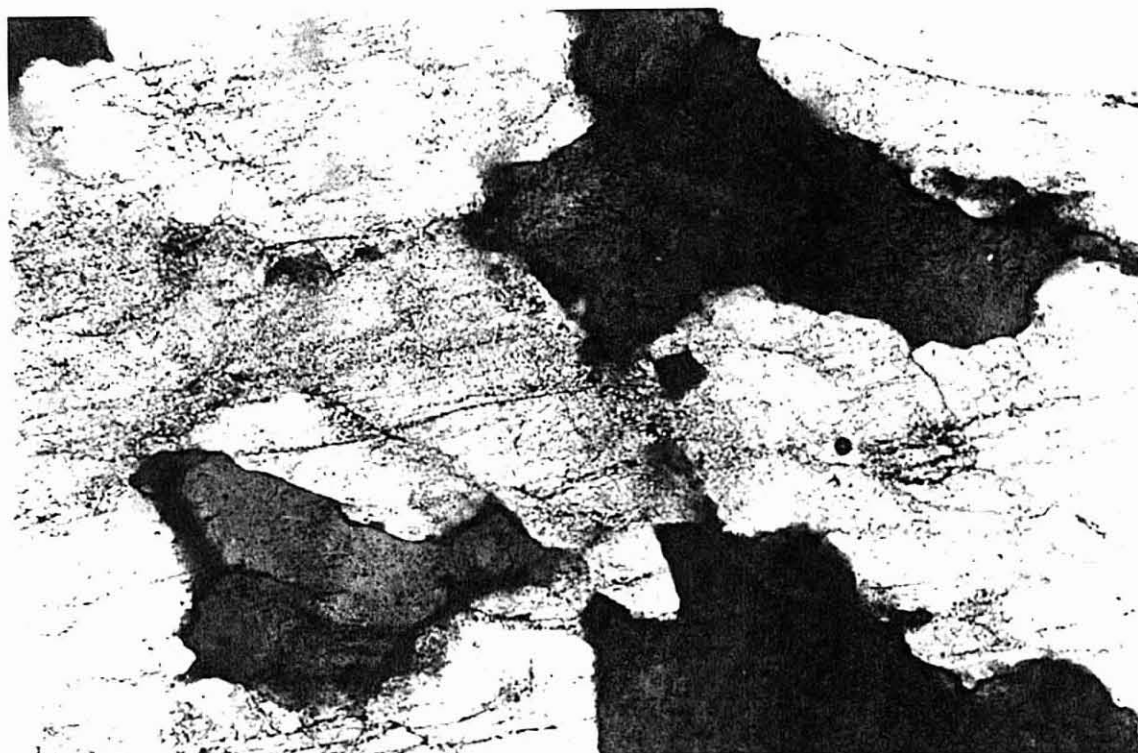
As características físico-químicas da fase fluida relacionada com o processo de alteração da rocha, que deu origem à formação do depósito de caulino de S. Vicente Pereira, foram estimadas pelo estudo das inclusões fluidas, usando a microtermometria.

As medições microtermométricas foram efectuadas em inclusões que se localizam nas três amostras de quartzo do sistema de veios que têm vindo a ser referidas (Q1, Q2 e Q3).

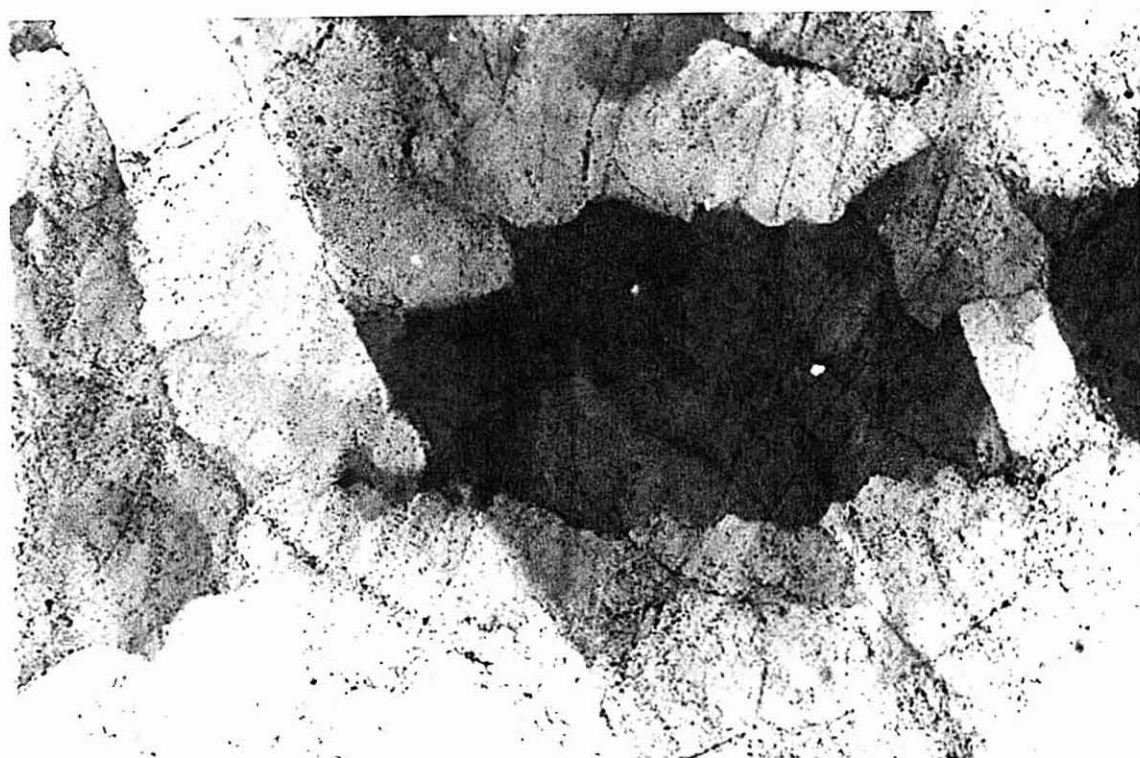
Das observações feitas em lâmina delgada, descritas anteriormente, salienta-se o facto dos quartzos, principalmente de uma das amostras, mostrarem algumas evidências de recristalização.

Dos referidos veios, dois deles supõem-se contemporâneos do processo de precipitação da caulinite, podendo o outro estar relacionado com processos deutéricos mais precoces, ou com ambos, tendo ocorrido neste último caso interacção de fluidos de diferentes gerações.

Foi analisado somente o quartzo, porque é sem dúvida o mineral transparente com maior representatividade na paragénesis.



Fotografia 19 - Quartzo de um veio com cerca de 10 cm de espessura que atravessa uma zona muito argilizada - sector sul. É visível o aspecto empoeirado dado pelo grande número de inclusões; nicóis cruzados; ampliação x100.



Fotografia 20 - O mesmo quartzo, observado numa secção perpendicular à anterior. À direita, é visível o alinhamento das inclusões seguindo microfracturas; ampliação x100.

6.5.5.2. Características das inclusões

As inclusões são muito abundantes, obscurecendo o quartzo, em geral muito pequenas e apresentam frequentemente uma morfologia bastante irregular, por vezes complexa. A fácies e a repartição das inclusões diferem pouco de amostra para amostra.

Nenhuma inclusão pôde ser indubitavelmente reconhecida como primária. A distinção foi feita entre inclusões pseudo-secundárias (mais precoces, sem orientação particular) e secundárias (orientadas, normalmente segundo microfracturas). Estas últimas, devido às ínfimas dimensões que apresentam, não foram estudadas.

No entanto, devido à quase impossibilidade de definir uma cronologia genética estrita entre as inclusões observadas, põe-se a hipótese de alguma inclusão secundária ter sido estudada. De qualquer modo os resultados são apresentados globalmente, tendo como única distinção a sua localização nas diferentes amostras.

A morfologia não é diagnóstica da origem, embora as inclusões secundárias apresentem, por norma, um hábito mais regular.

As inclusões presentes são maioritariamente de duas fases: uma fase constituída por uma solução aquosa, e uma fase gasosa. A bolha gasosa é normalmente móvel. Apenas numa das amostras (amostra Q1) foram observadas algumas inclusões monofásicas, líquidas.

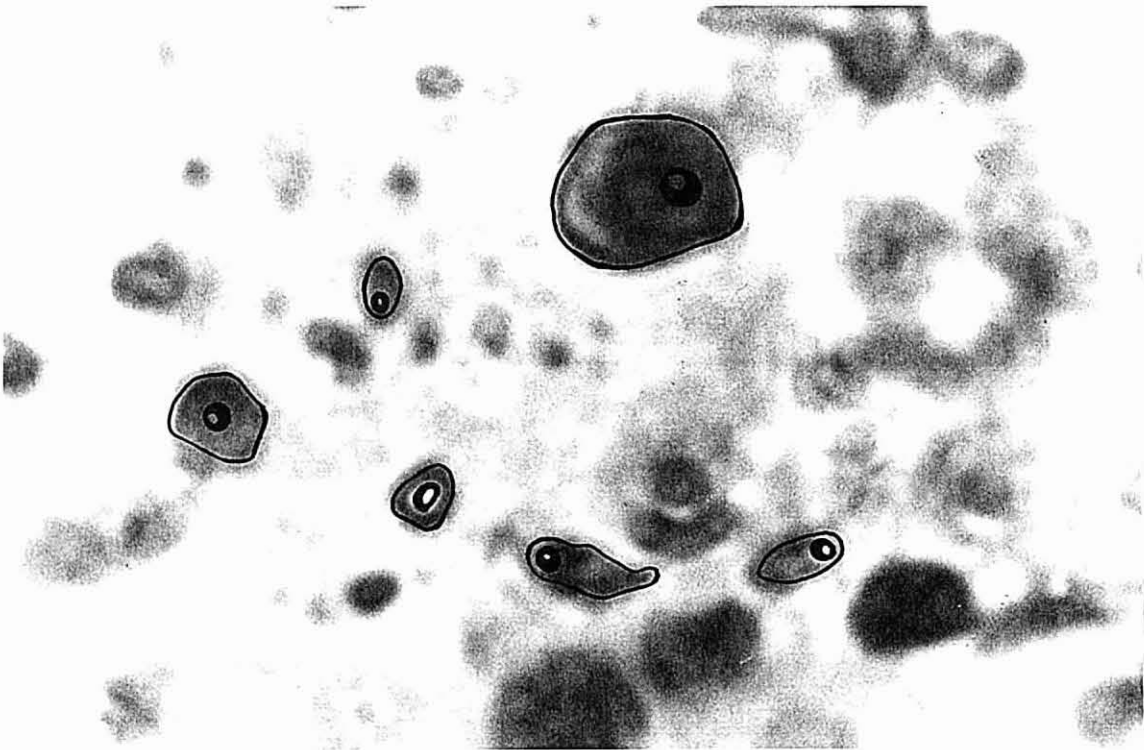
Na figura 32 e nas fotografias 21, 22 e 23, estão representados alguns aspectos relativos à morfologia das inclusões fluidas presentes nas amostras estudadas.

O grau de preenchimento, em percentagem de fase aquosa, varia de 80% a 95%, sendo 90% o valor mais comum. Na amostra Q1 há algumas inclusões cuja fase gasosa é ligeiramente mais importante (65% e 70% de fase aquosa). Esta amostra é, apesar de tudo, aquela em que as inclusões são menos abundantes.

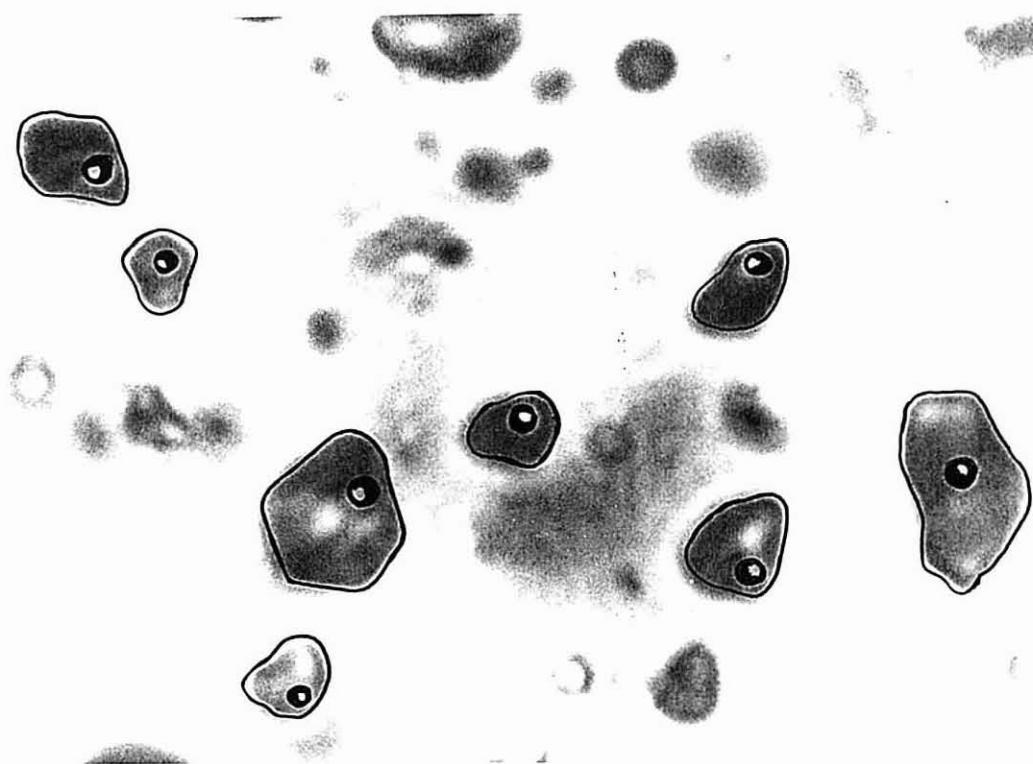
Em algumas inclusões as fases estão em equilíbrio metaestável. Nessas inclusões metaestáveis, a fase gasosa desaparece durante a refrigeração e, ou não volta a aparecer, ou isso acontece somente à temperatura ambiente ou após um segundo ensaio de refrigeração.



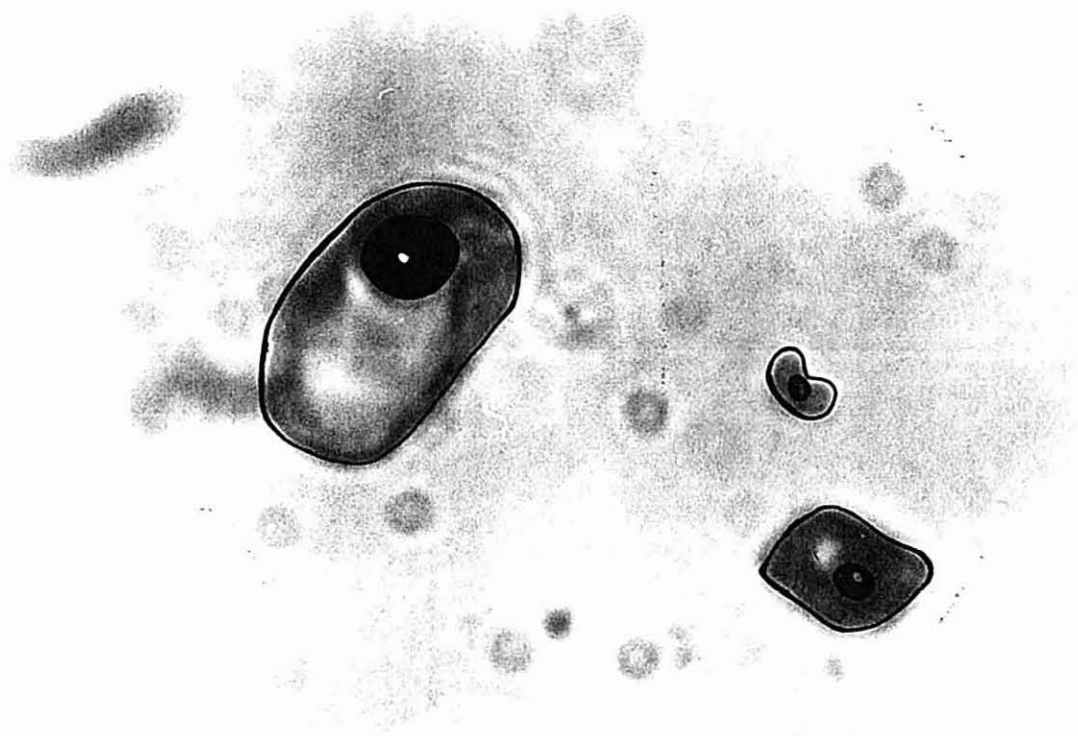
Figura 32 - Morfologia das inclusões bifásicas presentes nas amostras de quartzo de referências Q1 (a), Q2(b) e Q3(c).



Fotografia 21 - Aspectos da morfologia das inclusões fluidas da amostra Q1 (1000x).



Fotografia 22 - Aspectos da morfologia das inclusões fluidas da amostra Q2 (1000x).



Fotografia 23 - Aspectos da morfologia das inclusões fluidas da amostra Q3 (1000x).

Os nossos estudos microtermométricos foram efectuados preferencialmente sobre as inclusões não-metaestáveis, uma vez que são certamente as mais representativas. Quando se apresentam dados relativamente a inclusões metaestáveis, esse facto é mencionado.

6.5.5.3. Resultados da microtermometria

Os resultados da microtermometria assentam sobre uma apreciação estatística dos estudos efectuados. O número de inclusões analisadas em cada amostra foi limitado pelas dimensões reduzidas que apresentam, que muitas vezes ficam aquém da capacidade de resolução do equipamento utilizado. Pelo mesmo motivo foram também por vezes conseguidos resultados apenas por um dos processos: congelamento ou aquecimento.

Os estudos microtermométricos das inclusões destes quartzos, deram os resultados apresentados na tabela 14.

A salinidade é determinada pela T_f , que por sua vez é função da quantidade de sal dissolvido no líquido. Expõe-se em % em peso equivalente de NaCl, assumindo que este é o mais importante sal presente.

Na figura 33, (a) e (b), apresentam-se os histogramas que sumarizam, respectivamente, as determinações da temperatura de fusão da fase líquida congelada (T_f) e da temperatura de homogeneização (T_h) das inclusões.

A homogeneização ocorreu sempre na fase líquida, isto é, por desaparecimento da fase gasosa.

Estes resultados são apresentados também em diagramas de duas coordenadas, para cada amostra individualmente (figura 34) e para a totalidade das medições (figura 35). Em abcissas está representada a temperatura de homogeneização e em ordenadas a salinidade.

Pela observação da figura 35 reconhece-se facilmente um “trend” definido pela posição das amostras, umas relativamente às outras, que nos indica que a ordem de cristalização terá sido $Q_3 \rightarrow Q_2 \rightarrow Q_1$. A amostra Q_1 apresenta porém dois conjuntos de valores, escapando um deles a esta orientação, o que será discutido a seguir.

Amostra	VI/Vt (%)	Tf (°C)	Th (°C)	Salinidade (%NaCl)	Observações
Q1	85	-1,2	189	1,98	metaestável
	85	-1	184	1,65	
	90	-1,2	184	1,98	metaestável
	60	n.o.	267	—	
	70	n.o.	184	—	
	70	n.o.	263	—	
	80	-1,1	265	1,82	
	85	-0,8	175	1,32	
	85	-0,8	167	1,32	
	80	-3,7	282	5,93	
	90	-2,8	265	4,55	
	80	-3,0	265	4,85	
	65	n.o.	255	—	
	80	-1,7	n.o.	—	
	90	-2,5	n.o.	—	
	80	-4,0	n.o.	—	
	85	-4,4	n.o.	—	
Q2	95	-1,8	n.o.	—	
	85	-1,8	n.o.	—	
	80	-1,8	n.o.	—	
	90	-1,7	295	—	deformada
	85	-2,3	n.o.	—	
	90	-2,5	197	4,07	
	90	-2,4	n.o.	—	
	80	n.o.	204	—	
	80	-2,3	193	3,76	
	85	-2,4	204	3,92	
	85	n.o.	197	—	
	90	-2,4	n.o.	—	

Continua na página seguinte

Q2	85	-1,8	n.o.	—	
	75	-2,5	n.o.	—	
	85	-1,7	190	2,79	
	80	n.o.	190	—	
	90	-1,7	191	2,79	
	80	n.o.	193	—	
	90	-3,2	n.o.	—	
	90	n.o.	194	—	
	90	-2,9	n.o.	—	
	95	-2,5	n.o.	—	
	90	-2,7	n.o.	—	
	90	-2,3	193	3,76	
Q3	90	-2,8	207	4,54	
	90	-3,7	210	5,93	
	80	-3,4	203	5,47	
	85	-4,3	198	6,82	deformada
	95	-3,8	n.o.	—	
	85	n.o.	213	—	metaestável
	80	-4,2	220	6,67	
	90	-4,2	210	6,67	
	90	n.o.	212	—	metaestável
	90	-4,1	n.o.	—	
	85	n.o.	206	—	
	90	n.o.	212	—	
	90	n.o.	213	—	
	90	n.o.	216	—	
	80	-2,0	n.o.	—	
	95	-0,8	n.o.	—	
	90	-0,8	n.o.	—	

Tabela 14 - Resultados dos ensaios microtermométricos efectuados sobre as inclusões fluidas das amostras Q1, Q2 e Q3.

VI/Vt (%) - relação volúmica entre o volume da fase líquida (VI) e o volume total da inclusão (Vt); Tf - temperatura de fusão; Th - temperatura de homogeneização.

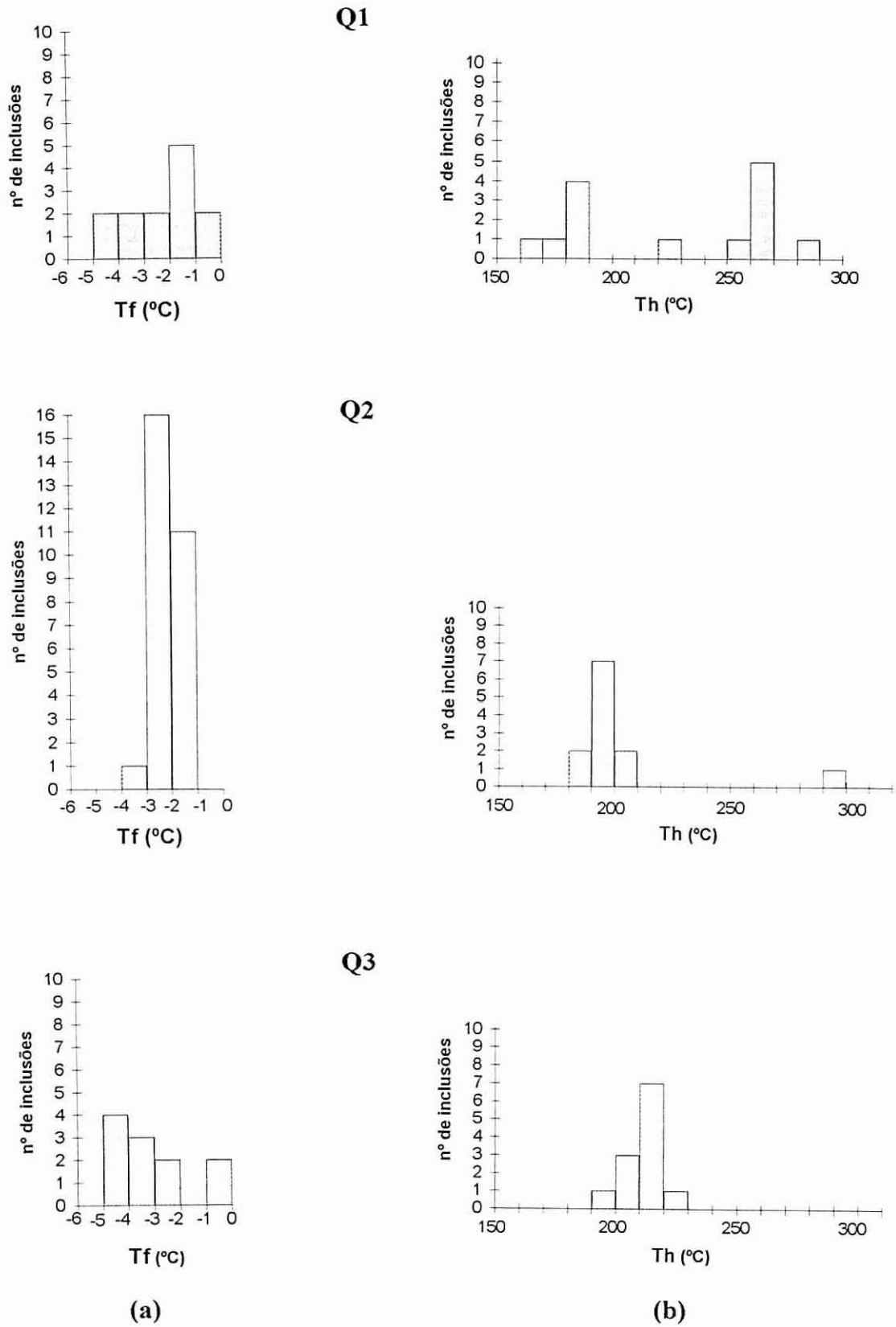


Figura 33 - Histogramas dos pontos de fusão do gelo (a) e das temperaturas de homogeneização (b), das três amostras de veios de quartzo do depósito de S. Vicente de Pereira (Q1, Q2 e Q3).

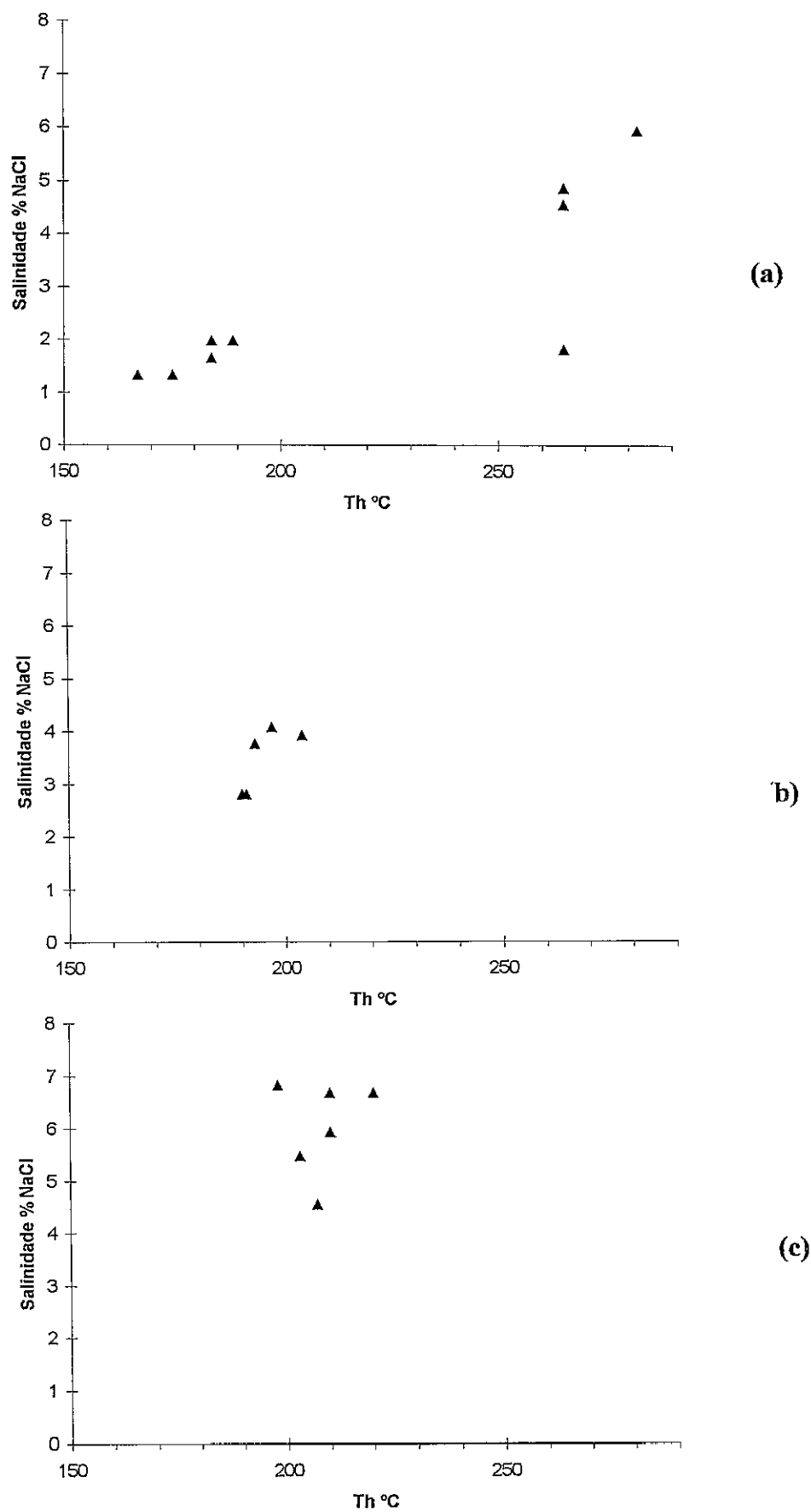


Figura 34 - Relações entre as temperaturas de homogeneização e as salinidades das inclusões fluidas dos quartzos Q1(a), Q2(b) e Q3(c).

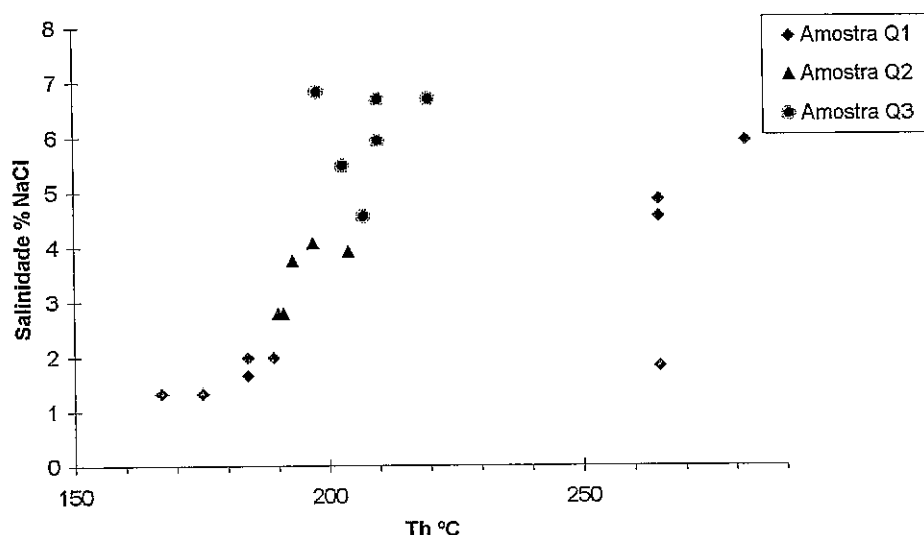


Figura 35 - Relações entre as temperaturas de homogeneização e as salinidades das inclusões das amostras Q1, Q2 e Q3.

6.5.5.4. Características físicas dos fluidos

Após os resultados obtidos pelo congelamento e pelo aquecimento, chegamos ao ponto de poder determinar a densidade do fluido, com base no diagrama PVT para o sistema H_2O -NaCl. Essa densidade permite traçar as isócoras (curvas de igual densidade) correspondentes às soluções salinas consideradas, ou seja, as curvas de equilíbrio P-T para os fluidos (figura 36).

Dos resultados apresentados, pode-se concluir que há grande homogeneidade dos valores para uma mesma amostra, ressaltando apenas o facto da amostra Q1 apresentar valores em dois pólos diferentes (figuras 34 (a) e 35) - um em que a salinidade varia de 1,3 a 2% de NaCl e a T_h se situa entre os 167 e os 189°C; outro grupo de valores mostra salinidades entre os 4,5 e os 5,9% de NaCl e T_h a variar dos 265 aos 282°C.

Estes dados vêm de encontro ao que vem sendo dito em relação a esta amostra, quer no que se refere à sua localização no depósito, quer relativamente às observações feitas quando do estudo petrográfico.

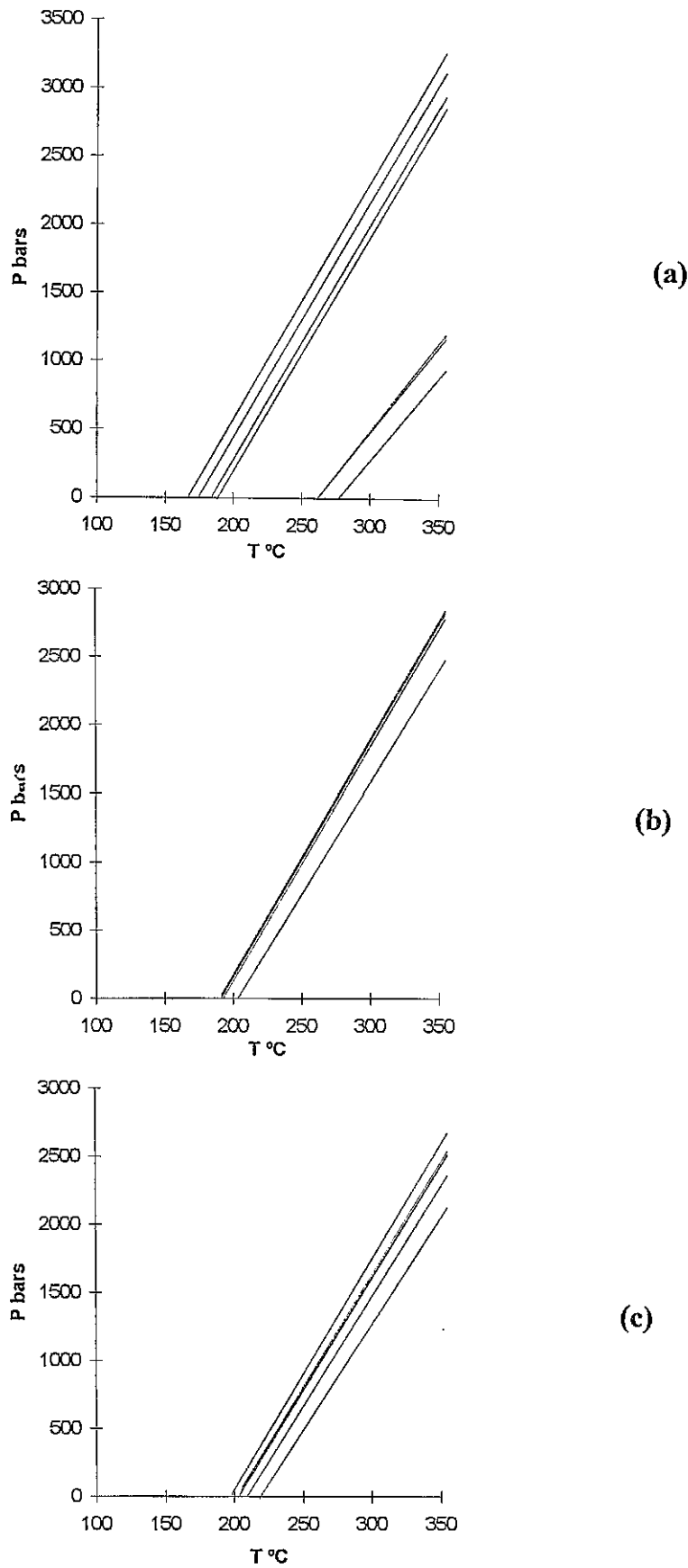


Figura 36 - Diagramas PVT fornecendo as isócoras (curvas de igual densidade) dos fluidos presentes nas amostras dos veios de quartzo, que ocorrem no depósito de caulino de S. Vicente Pereira - Q1 (a), Q2 (b) e Q3 (c).

Para a formação deste veio terão portanto contribuído diferentes gerações de fluidos, relacionadas com diferentes processos de alteração, em diferentes épocas.

Numa primeira fase a fractura terá sido colmatada pela sílica que, fornecida pelos fluidos posmagmáticos ou pela primeira fase da hidrólise dos feldspatos da rocha encaixante, encontrou condições para a sua precipitação. As temperaturas da ordem dos 282°C indicam-nos que esta solução pode relacionar-se com as fases finais da graisenização ou com processos de alteração pós-graisenização. O facto do estudo petrográfico nos ter mostrado a presença de moscovite, em íntima ligação com este quartzo, corrobora esta hipótese.

Uma segunda fase de circulação de fluidos terá provocado nova silicificação, recristalizando o quartzo anterior. Este fenómeno, ocorrendo a temperatura inferior (da ordem dos 180°C - $T_{\text{média}}$) estará já relacionado com o processo de caulinização, mostrando valores dos dados da microtermometria que se enquadram no grupo dos apresentados pelas outras amostras, contemporâneas do processo. Relativamente à ordem de cristalização, este quartzo (Q1, de segunda geração) será o mais tardio dos três analisados - Th e salinidade mais baixas.

A presença de inclusões monofásicas líquidas observáveis em planos ao longo desta amostra vem também em favor de temperaturas e pressões mais baixas do que para qualquer uma das outras amostras. Não dispomos no entanto de dados destas inclusões, dado que as reduzidas dimensões que apresentam não permitiram a sua análise.

Nos dados das outras amostras não se registam variações significativas, o que é demonstrado pela quase sobreposição de todas as isócoras, correspondentes às várias inclusões.

Todavia, num dos ensaios de homogeneização efectuados na amostra Q2 registou-se numa inclusão o valor de 295°C para a Th. Esse valor foi considerado anómalo face aos restantes e não foi considerado na execução dos histogramas nem no traçado das isócoras. Merece no entanto que lhe seja feita referência, uma vez que valores desta ordem de grandeza indicariam a existência de duas gerações de fluidos, o que por sua vez viria em favor dos fenómenos de recristalização intensa observados quando do estudo petrográfico inicial (Secção 6.5.4.).

Estamos convencidos de que noutras secções desta amostra apareceriam por certo outras inclusões apresentando Th próximas desta, e então observações idênticas às anteriormente feitas para a amostra Q1 serão válidas para a amostra Q2.

Consideramos porém que a segunda geração de fluidos, menos quentes e relacionados com o processo de precipitação da caulinite, se sobrepôs largamente à primeira, substituindo quase completamente o quartzo mais precoce, e assumimos esta amostra como sendo apenas contemporânea do fenómeno de caulinização.

Considerando nas três amostras apenas os valores que definem o “trend” anteriormente referido (figura 35), correspondentes aos fluidos relacionados com a caulinização, pode-se dizer que a ordem de cristalização está bem patente nos resultados.

A salinidade, deduzida da temperatura de fusão do líquido previamente gelado, é da ordem dos 4,5 a 6,4% de NaCl (temperatura de fusão do gelo de -2,8 a -4,3°C), para a amostra Q3, mais precoce; varia de 2,8 a 4,1% de NaCl ($-1,7 \leq T_f \leq -2,5$) na amostra Q2; e varia de 1,3 a 2% de NaCl ($-0,8 \leq T_f \leq -1,2$) para a amostra Q1, mais tardia (considerando para esta amostra apenas os fluidos de segunda geração).

As temperaturas de homogeneização, em fase aquosa, reflectem também condições em evolução: 198 a 220°C para a amostra Q3; 190 a 204°C para a Q2; e 167 a 189°C para a mais tardia, Q1.

A densidade calculada situa-se próxima de 0,9 ($\pm 0,01$) para todas as amostras.

As características físicas dos fluidos presentes nas amostras estudadas estão resumidas na tabela 15.

Amostra	Th (°C)	Salinidade (% NaCl)	Densidade
Q1	180	1,6 (2ª geração)	0,9
	266	5,1 (1ª geração)	
Q2	195	3,5	0,9
Q3	210	5,7	0,9

Tabela 15 - Características físicas médias dos fluidos das diferentes amostras de quartzo.

Estamos portanto em presença de fluidos de salinidade baixa, cuja temperatura mínima ronda os 200°C.

A estimação da temperatura de formação dos veios não pode ser senão aproximada. Supondo que o fluido era homogêneo na altura do aprisionamento, a temperatura de homogeneização pode ser considerada como a temperatura mínima de formação, mas a temperatura máxima terá que ser estimada com base na presença ou ausência de determinadas fases minerais na paragénes.

Quando se está em presença de fases argilosas, os dois componentes mais abundantes - SiO_2 e Al_2O_3 , juntamente com a água, permitem a representação de relações de fases entre a caulinite, a pirofilita, os três polimorfos aluminossilicatados (cianite, silimanite e andalusite) e o quartzo (bem como os seus polimorfos). O sistema Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (ASH) representado na figura 37, descreve as reacções e relações de equilíbrio entre estas fases, para uma vasta gama de temperaturas e pressões.

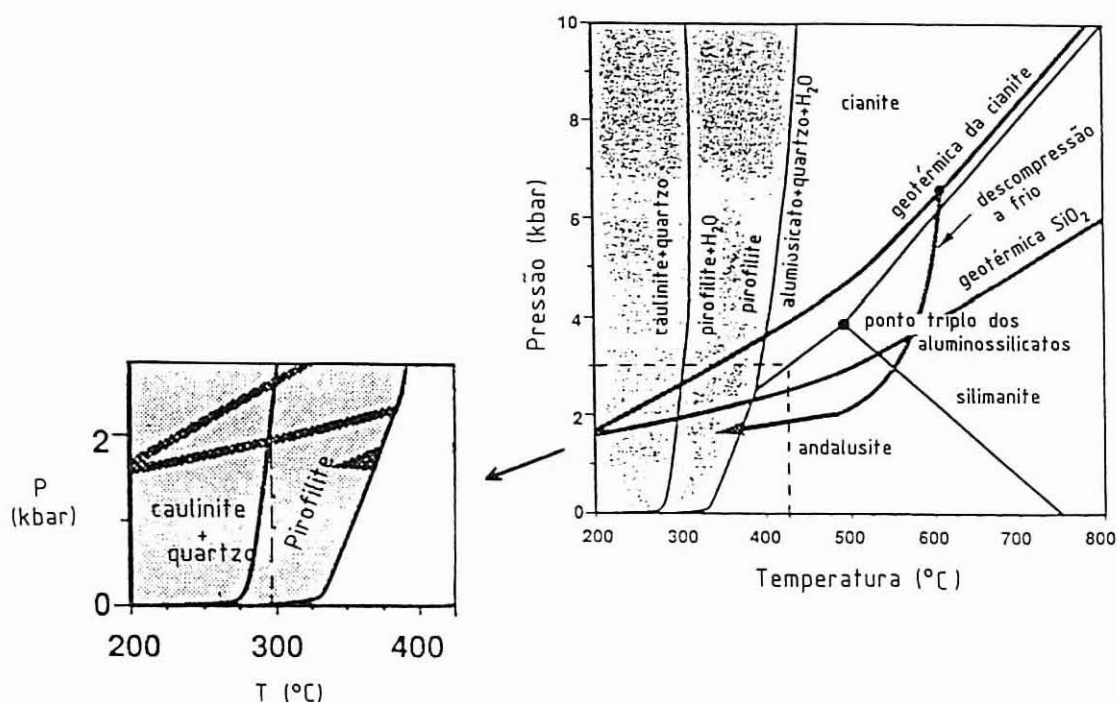


Figura 37 - Diagrama de equilíbrio do sistema ASH (RB88 database; Bucher e Frey, 1994).

Da observação do diagrama ASH, verifica-se que, para pressões relativamente baixas, a caulinite é substituída por pirofilita a temperaturas que não chegam a atingir 300°C.

Como no decorrer do presente estudo nunca foi detectada a presença de pirofilita, será a sua ausência que nos permite apontar um valor médio da ordem dos 300°C como temperatura máxima para a formação dos veios de quartzo em estudo, contemporâneos da caulinitização. A esta temperatura corresponde uma pressão que ronda os 2 Kbar.

Se considerarmos as isócoras previamente calculadas, somos levados a admitir uma correcção de pressão mínima, estando portanto as pressões e temperaturas representadas nos diagramas da figura 36 muito próximas das condições de formação dos cristais. Uma vez que a temperatura média observada é da ordem dos 220°C, o desenvolvimento máximo da caulinitização ter-se-á processado no intervalo de temperaturas entre 220 e 280°C.

Assume-se no entanto, que temperaturas e pressões correspondentes às condições máximas de formação não terão sido atingidas. Consideramos como razoável domínios de temperatura e pressão da ordem dos 220°C e 600 bars, respectivamente, valores aos quais corresponde uma profundidade aproximada de 2 Km.

6.6. Rochas totais

O objectivo da análise química comparada das rochas totais é, essencialmente, o estabelecimento de um balanço geoquímico dos produtos dos processos de alteração, em termos de elementos maiores e em traço. No presente estudo, este objectivo está grandemente limitado pelo facto de não possuímos dados relativos à rocha granitóide inalterada, que seriam o ponto de partida para as comparações. É facto que a rocha não aflora no local em estudo, nem tão pouco nas imediações do depósito.

Ter como ponto de referência os valores usualmente encontrados em análises de rochas sãs supostamente semelhantes, ou os clarkes dos elementos para rochas graníticas, não é um procedimento adequado, uma vez que a evolução está directamente dependente da originalidade geoquímica do material de partida, que é necessariamente diferente de caso para caso.

Assim, o estudo foi feito tendo apenas em vista tirar algumas ilações quanto à evolução geoquímica do processo de graisenização.

6.6.1. Selecção das amostras

As análises, apenas químicas, foram então efectuadas em amostras correspondentes a dois estádios de alteração distintos. Conseguiu-se, apesar de tudo, uma amostra que face ao seu aspecto traduzirá uma alteração precoce da rocha mãe. A textura gnaissóide, que supostamente aquela apresentaria (cap. 3), é ainda visível e a respectiva granularidade é fina a média. Os feldspatos apresentam porém efeitos de caulinização, facto que confere à rocha notável friabilidade. À amostra referida atribuiu-se a referência RTA. Uma outra fácies, correspondente a um estágio mais evoluído da graisenização, caracterizada por granularidade média a fina, foi referenciada por RTG.

6.6.2. Resultados da análise química

A degradação das amostras em termos texturais não permitiu a execução de lâminas delgadas para o estudo petrográfico, restando por isso a análise química como meio de as caracterizar.

Os resultados dessa análise apresentam-se nas tabelas 16 e 17, respectivamente no que diz respeito aos elementos maiores e aos elementos em traço.

As observações feitas relativamente a estes resultados apresentam-se no capítulo seguinte, onde consta a discussão global dos processos e dos produtos de alteração.

Ref	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe (t)	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	P.R.
RTA	0,31	19,75	69,47	0,10	0,26	1,40	—	1,29	2,11	0,12	5,90
RTG	0,11	22,16	76,94	0,07	—	0,15	—	0,02	2,22	0,015	5,34

Tabela 16 - Resultados da análise química de elementos maiores efectuada sobre rocha total, variando no grau de alteração.

Ref ^a	Ba	Zr	Nb	Y	Th	V	Zn	Cu	Ni	Pb	Rb	Sr	Cr
RTA	471	141	8	39	–	22	70	11	6	69	158	70	14
RTG	59	39	15	108	–	5	28	18	7	31	172	–	8

Tabela 17 - Resultados da análise química de elementos traço (em ppm) correspondentes a rocha total.

Capítulo 7

**DISCUSSÃO GLOBAL
DOS PROCESSOS E PRODUTOS
DE ALTERAÇÃO**

Em consequência do que tem vindo a ser dito, e dos resultados obtidos pelas diversas técnicas de análise, podem ser estabelecidos essencialmente dois estádios de alteração deutérica no depósito em estudo. Um primeiro estágio caracterizado por uma sequência de eventos relacionados com a graisenização e, um segundo estágio caracterizado pela alteração pós-graisenização, que inclui a caulinitização.

Os eventos mais precoces relacionam-se com uma abundante circulação de fluídos pneumatolíticos-hidrotermais enriquecidos em Si e B, daí resultando turmalização e uma primeira fase de silicificação. As alterações pós-graisenização estão, de uma maneira geral, relacionadas com o crescente metassomatismo do ião H^+ , tendo lugar, consequentemente, a alteração argílica com o enriquecimento em caulinite bem cristalizada e associações de caulinite + ilite. O processo de silicificação prosseguiu também nesta fase.

Finalmente, num estágio de alteração supergénica, que se terá sobreposto parcialmente ao estágio anterior, formou-se caulinite estruturalmente desordenada e haloisite.

É a discussão global dos fenómenos ocorridos e dos produtos formados que será tratada de seguida.

7.1.Graisenização

O fenómeno de graisenização, simplificado ao extremo, pode esquematizar-se como consistindo na transformação dos minerais da composição granítica (à excepção do quartzo) numa associação quartzo-mica e, em termos cronológicos tem posicionamento precoce na história posmagmática.

No presente estudo, embora a mica relacionada com este tipo de alteração não tenha sido datada, assume-se que a graisenização está bem representada no depósito pela associação quartzo-moscovite, por vezes associada a turmalina.

O problema da caracterização geoquímica do fenómeno de graisenização tem sido largamente abordado por muitos autores. Em particular a escola soviética, desde há muito

tempo, tem-se interessado pela evolução geoquímica dos maciços granitóides, facto que conduziu consequentemente ao estudo da graisenização.

Primordial nessa caracterização é o estudo da mica, tanto quanto possível relacionado com a evolução das fases micáceas ao longo dos processos de alteração.

Lameyre (1966) estudou o desenvolvimento deste fenómeno em vários leucogranitos franceses e concluiu que cada maciço apresenta uma tendência global de evolução, que ele considerou geral, sublinhando o crescimento de uma moscovite deutérica ligada, essencialmente, à hidrólise da componente feldspática.

Chauris (1965), no seu estudo sobre mineralizações pneumatolíticas do Maciço Armoricano, afirma que um teor muito baixo de Na_2O é habitual nos *greisens*.

Stemprok e Skvor (1974) publicaram o tratamento estatístico de 144 análises, através do qual puseram em evidência as variações geoquímicas globais ligadas às alterações deutéricas. No que diz respeito à graisenização, isso traduz-se numa diminuição do Na_2O e num aumento do SiO_2 e do Al_2O_3 .

Plimer (1974,1977) estabelece um balanço de perdas e ganhos ao longo da alteração, concluindo que aquando da graisenização há uma perda de Al e alcalis, compensada por um aumento do Si.

Nemec e Tencik (1976) explicitam que a variação dos elementos maiores é muito flutuante segundo o tipo de *greisen* (conforme predomina a moscovite ou o quartzo). Para um *greisen* do tipo quartzo + moscovite referem um aumento de SiO_2 e Al_2O_3 , enquanto que o Na_2O desce bruscamente.

Os resultados de Charoy (1979), para o *greisen* de Cligga Head (Cornwall), apontam para uma queda brusca do Na_2O , um aumento de SiO_2 e uma ligeira diminuição de Al_2O_3 , relativamente à rocha sã.

Quanto aos elementos traço, os resultados são menos divergentes, apontando para um comportamento mais sistemático. Certos elementos traço, entre os quais o Li, o Mn e o Rb, concentram-se preferencialmente nas zonas alteradas (Charoy,1979).

No entanto isso pode verificar-se inicialmente e, nos *greisens*, observar-se de novo uma descida, como demonstram várias análises encontradas na bibliografia.

Em particular quanto ao Li, alguns exemplos referidos na literatura provam o seu

comportamento ambíguo. Se há uma tendência particularmente nítida e contínua ao longo do processo de evolução inicial, com um aumento do lítio, ela é ligeiramente diferente quando se desenvolvem os fenómenos deutéricos, em particular a graisenização. O mesmo autor (Charoy, 1979) refere uma queda brusca deste elemento no *greisen*, relativamente à fase de alteração anterior.

Os resultados obtidos para o depósito de caulino de S. Vicente de Pereira não se afastam muito destas observações.

Ao considerarmos as análises de elementos maiores efectuadas na rocha total, correspondentes ao estágio inicial de alteração da rocha original e à fácies graisenizada, verifica-se de facto uma subida dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 e uma forte descida do Na_2O quando se passa dum estágio para o outro (Secção 6.6).

Quanto aos elementos traço, o facto de não possuírmos análises da rocha sã limita quase completamente a interpretação dos resultados obtidos. No *greisen* verifica-se um aumento do Rb e do Y, e também pequenos aumentos nos teores de Nb e Cu. Não pudemos no entanto saber se as descidas verificadas relativamente aos teores dos outros elementos traço foi contínua, ou se foi precedida de uma subida inicial relativamente à rocha sã.

O Mn não foi detectado em nenhuma das fácies e o Li apresenta um valor muito mais baixo na fácies graisenizada, o que vem de encontro às conclusões de Charoy referidas anteriormente.

A variação do Li é idêntica na rocha total e na mica correspondente. A análise do lítio na mica do *greisen* havia mostrado um valor muito baixo, enquanto que o teor em Li na mica da amostra que representa o estágio mais precoce de alteração é muito superior (3,2 ppm e 90,1 ppm, respectivamente). Segundo Lange e al. (1972), é essencialmente a evolução química da fase micácea a responsável pelo aumento dos teores em Li observados nas rochas ao longo dos processos de evolução granítica, podendo os dados referidos relacionar-se com este facto.

Outros dados relativos à mica do *greisen* e à evolução das fases micáceas foram já suficientemente explanados na secção 6.2.4.2.

De qualquer modo, as flutuações geoquímicas que acompanham e caracterizam o desenvolvimento da graisenização não são facilmente quantificáveis. As variações registadas estão estritamente dependentes do contexto estrutural, do nível de diferenciação apresentado pelo material de partida, e das modificações posteriores ao desenvolvimento máximo da graisenização.

Em particular o ambiente estrutural surge como um elemento determinante quanto à expressão dos fenómenos hidrotermais, greisenização incluída, uma vez que é a fracturação da rocha encaixante que permite que as soluções libertadas a possam penetrar, provocando a sua alteração, principalmente por hidrólise. Se a fracturação for intensa, como se verifica no caso em estudo, permite ainda que a sílica, já em excesso nas soluções percolantes ou libertada da hidrólise da componente feldspática, precipite nas fracturas dando origem a veios quartzosos.

Assim, associados às zonas de *greisen* que ocorrem no depósito de S. Vicente de Pereira aparecem veios de quartzo, muitas vezes associados a turmalina, que se assume terem-se formado por acção dos fluidos graisenizantes, embora não tenham sido estudados por microtermometria de inclusões fluídas. No entanto, esse estudo efectuado numa das amostras de quartzo que se supunha contemporânea da caulinização, veio a fornecer dados que se relacionam com duas gerações de fluidos, podendo uma delas, com Th que atingem os 282° C e salinidades que rondam os 6% de NaCl, estar relacionada com a graisenização.

Embora as soluções normalmente apontadas como responsáveis pela graisenização se situem num domínio de temperaturas acima dos 300° C, devido à localização daquela amostra, relativamente próxima de uma zona greisenizada, pensamos que o preenchimento inicial da fractura terá tido origem na precipitação da sílica libertada aquando da formação do *greisen*, embora possa tratar-se já dos estádios finais do processo.

As evidências de graisenização observadas atestam a alteração posmagmática de uma rocha primária granitóide, por soluções enriquecidas em voláteis associadas ao processo de arrefecimento de intrusões de magmas graníticos.

Um estágio inicial de graisenização está associado possivelmente com um ambiente de *endogreisen* expresso por um processo de albitização (metassomatismo sódico), o qual ocorre frequentemente no topo das cúpulas da intrusão e está relacionado com um sistema

termodinâmico fechado. Estudos já publicados mostram que a graisenização parece ser de facto a consequência lógica e obrigatória de um processo de albitização que a precede.

No prosseguimento do processo de graisenização é primordial a importância do metassomatismo do ião H^+ , que juntamente com o balanço H^+/OH^- rege o essencial das operações de hidrólise das componentes feldspáticas. A actividade elevada do H^+ e dos voláteis, necessária ao colapso dos minerais existentes com vista à formação de associações quartzo-moscovite ou quartzo-turmalina, implica a abertura do sistema, que passa então a um ambiente dito de *exogreisen*.

Com a actividade crescente do ião H^+ e o decréscimo da temperatura e da pressão, inicia-se posteriormente o estágio de alteração pós-graisenização, que substitui de novo os minerais, produzindo então a alteração argílica ou caulínização, expressa pela neoformação de minerais argilosos e representada por caulinite ou associação de caulinite+ilite. Esta alteração será discutida a seguir.

7.2.Caulinização

É um facto bem evidenciado e documentado, que os processos de alteração supergénica conduzem à caulínização das rochas granitóides. No entanto, não é menos verdade que a origem da caulínização pode dever-se às emanções de fluídos que se seguem à actividade ígnea (origem hidrotermal, s.s.).

7.2.2.Origem hidrotermal

No depósito de caulino de S. Vicente de Pereira Jusã, a origem hidrotermal ou deutérica é corroborada pela relação espacial da caulínização com zonas de actividade hidrotermal marcadas pelos efeitos da graisenização, pela silicificação e pela turmalinização.

Incluído no estágio anteriormente referido como de alteração pós-graisenização, o fenómeno da caulínização está essencialmente relacionado com a intensidade crescente do metassomatismo do ião H^+ . Nesta fase, que se processa já a profundidades relativamente

$$\underset{\text{albite}}{2\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_8} + 2\text{H}^+ + \text{K}^+ \rightleftharpoons \underset{\text{moscovite}}{\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2} + 6\text{SiO}_2 + 3\text{Na}^+$$

A aparência em amostra de mão e o facto do feldspato da fácies mais pegmatítica analisado ser microclina, corroboram a hipótese do feldspato potássico poder ser exclusivo. A ilite aparece muitas vezes representada nas fracções finas analisadas, o que indica que o feldspato é primeiramente transformado num agregado micáceo fino, que posteriormente, por degradação, originará a caulinite.

Exley (1976) refere certos exemplos em que um aumento da intensidade da caulinição na proximidade de veios quartzo-turmalínicos, seguramente hidrotermais, se manifesta por um aumento do grau de cristalinidade da caulinite, o que sugere a contemporaneidade e a origem comum dos dois tipos de ocorrências; a cristalinidade mais elevada estaria assim associada de novo a condições de hidrotermalismo.

No presente estudo, a caulinite próxima dos veios de quartzo é bem cristalizada, no entanto nem sempre tem a cristalinidade mais elevada, considerando várias amostras recolhidas na mesma mancha caulinitica e que terão origem no mesmo processo. Ainda assim, mostram em regra cristalinidades mais elevadas as amostras que aparentam ter uma relação mais estreita com a alteração hidrotermal. Estas amostras são também

mineralogicamente “mais puras”, obtendo-se fracções inferiores a 2 μm constituídas apenas por caulinite.

Os veios de quartzo contemporâneos da caulinização têm origem na precipitação da sílica, que é produzida em quantidade apreciável durante a destruição dos feldspatos. Uma vez que a solução está em equilíbrio com o quartzo, a sílica precipita nas fracturas, preenchendo-as. O cortejo de veios quartzosos não deve portanto ser considerado como a causa da caulinização, mas como uma consequência directa do fenómeno. A sílica libertada pela destruição dos feldspatos é precipitada e removida da solução hidrolizante, permitindo a manutenção de uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorável à precipitação continuada da caulinite, com o prosseguimento da hidrólise (Charoy, 1975).

O quartzo desses veios foi estudado por microtermometria de inclusões fluidas. Esta técnica tem sido sistematicamente usada em muitas ocorrências do género, uma vez que só as inclusões fluidas do quartzo precipitado conjuntamente com a caulinite, permitem determinar um certo número de parâmetros interessantes para demonstrar a sua origem, deutérica no caso vertente.

A análise microtermométrica de fluidos hidrotermais contemporâneos da caulinização no depósito de Ploemeur (Charoy, 1975), proporcionou resultados para as temperaturas de homogeneização que não excedem os 190°C e, salinidades que rondam os 7% de NaCl (T_f média de $-4,5^\circ\text{C}$).

Jackson e Rankin (1976), partindo das conclusões de Floyd (1971) baseadas na estimação de equilíbrios metamórficos, consideram aceitável um intervalo de 500 a 1000 bars para a pressão associada a estes processos, correspondendo a uma profundidade de 2 a 4 Km.

Em Cligga Head (Charoy, 1979) a salinidade global é sistematicamente baixa (até 2%) e as T_h (sempre em fase líquida) centram-se nos 200°C .

As observações microtermométricas levadas a cabo em quartzos de veios, que atravessam a massa fortemente caulinizada, do depósito de caulino de S. Vicente de Pereira Jusã, forneceram T_h entre os 170 e os 220°C , com a salinidade a variar de 1,6 a 5,7% de NaCl (médias). As maiores variações dão-se de amostra para amostra, sendo portanto umas mais tardias do que outras; dentro da mesma amostra a magnitude das diferenças é pequena

- os máximos de temperatura estão suficientemente marcados e a variação da salinidade é suficientemente estreita para que os resultados possam considerar-se representativos.

Embora alguns valores sejam apenas ordens de magnitude, uma vez que foram estimados, os resultados mostram claramente a origem hidrotermal pelo menos da parte caulinizada adjacente aos veios de quartzo.

7.2.3. Origem supergénica

Em contrapartida ao que foi exposto, é evidente que os veios que compartimentam a rocha, bem como algumas falhas e mesmo a foliação do migmatito, favoreceram a infiltração de águas meteóricas em fases posteriores. O substrato parcialmente destabilizado favoreceu os processos supergénicos de hidrólise, que reactivaram a caulinação e a fizeram prosseguir sob novas condições.

Os minerais argilosos relacionados com processos hidrotermais ou supergénicos têm características diferentes.

Recentemente, um estudo baseado em análises químicas e cálculos termodinâmicos em relações de fases, veio contribuir para a diferenciação das associações de minerais argilosos relacionadas com um ou outro processo (Bobos e Gomes, 1996), reforçando outros tipos de observações. Esse estudo envolveu aspectos termodinâmicos acerca dos silicatos e das suas reacções incongruentes de hidrólise, sendo a actividade termodinâmica expressa pela razão entre a actividade do metassomatismo do ião H^+ e a actividade do SiO_2 (solução aquosa).

Os resultados foram projectados no diagrama $\log (K^+/H^+)$ versus $\log Si$, para diferentes valores de pH e de temperatura, e no diagrama de fases aplicável à meteorização do granito. Foram também comparados com dados experimentais para filossilicatos naturais formados sob condições supergénicas, hidrotermais e sedimentares.

Com base nesse estudo, dois campos distintos puderam ser estabelecidos para a caulinite que ocorre no depósito de S. Vicente de Pereira: um campo que atesta uma origem hidrotermal ou deutérica para a caulinite, tendo o feldspato e a mica como minerais percussores; outro campo que atesta uma contribuição supergénica expressa pela conversão

de caulinite em halosite - 7 Å, muito provavelmente como resultado de um enriquecimento em Al^{iv} nas águas meteóricas.

A intensa caulinização que deu origem ao depósito de caulino de S. Vicente de Pereira Jusã, teve portanto o contributo de fenómenos deutéricos e supergénicos, sendo os primeiros muito provavelmente necessários ao desenvolvimento dos últimos. Uma alteração intragranítica superficial não pode de facto desenvolver-se com significativa importância senão sobre um substrato preparado favoravelmente, para o que a alteração deutérica terá dado algum contributo.

Capítulo 8

CONCLUSÕES

Em favor da contribuição deutérica para a caulínização, responsável pela formação do depósito de caulino de S. Vicente de Pereira Jusã, estão os fenómenos de graisenização, silicificação e turmalinização de intervenção reconhecida no local. Esta estreita relação entre fenómenos de carácter tipicamente hidrotermal e uma caulínização de extensão importante, não podia por certo ser fortuita.

Por outro lado, o ambiente estrutural aparece como um elemento determinante quanto à expressão dos fenómenos hidrotermais e ao seu prosseguimento em grande escala. Neste aspecto teve influência a história tectónica e estrutural da zona onde o depósito se situa.

As estruturas regionais resultaram de uma deformação hercínica polifásica, tendo Aguado (1992) estabelecido quatro fases principais de formação. As primeiras três fases são consideradas como tendo ocorrido ante-Vestefaliano Médio enquanto a última terá ocorrido pós-Estefaniano Inferior.

Assim, a actividade hidrotermal no depósito de caulino de S. Vicente de Pereira está relacionada com um sistema deformacional que inclui falhas, fracturas e zonas de cisalhamento. Estes terão sido os mais importantes canais de circulação dos fluidos, para a qual pode ter também contribuído a foliação das rochas migmatíticas. Os fluidos podem estar relacionados genética e espacialmente com intrusões granitóides ou com fluidos de origem metamórfica ou crustal. Nos estádios mais tardios, as águas meteóricas podem ter tido um papel importante para o desenvolvimento da caulínização.

A graisenização é evidenciada por associações típicas de quartzo e mica (fina e amarela esverdeada, mostrando uma caulínização insipiente), havendo locais onde a mica é o componente principal e outros em que o *greisen* é mais rico em quartzo e turmalina. Este fenómeno prova a alteração posmagmática de uma rocha primária granitóide, por soluções enriquecidas em voláteis, associadas ao processo de arrefecimento de intrusões granitóides.

Um estágio inicial esteve possivelmente relacionado com um ambiente fechado onde ocorreu um processo de albitização (*endogreisen*) mas, o desenvolvimento da

graisenização torna necessária a abertura do sistema, com a consequente circulação livre de uma fase fluída desequilibrada em relação à paragénese existente. Assim, quando aquele sistema termodinâmico se torna aberto, possivelmente por altura da deformação sin ou pós-D2, os fluídos caracterizam-se quimicamente por actividades elevadas do H, B, Cl, Li e F, que destroem os minerais presentes para dar origem a associações mineralógicas do tipo quartzo-mica e/ou quartzo-turmalina, que expressam um ambiente de *exogreisen*.

Possivelmente relacionado com a fase final dos eventos tectónicos sin-D3 teve início o segundo estágio de alteração, caracterizado por uma influência crescente do metassomatismo do ião H^+ , e cuja expressão mineralógica mais importante é a caulinitização. A caulinite aparece por vezes associada à illite, tendo como minerais precursores a mica e principalmente o feldspato potássico.

A silicificação ocorre relacionada com ambos os estádios de alteração referidos, resultando da precipitação da sílica em solução. Pelo menos em grande parte proveniente das reacções de hidrólise das fases feldspáticas, a sílica precipita preferencialmente preenchendo fracturas, dando origem aos veios de quartzo.

Associada a alguns veios de quartzo relacionados com o segundo estágio de alteração, identificou-se uma associação micropegmatítica constituída por grandes lâminas de moscovite e por feldspato potássico (por vezes já parcialmente ou quase totalmente alterado). Esta associação resulta de uma segunda fase de metassomatismo alcalino. O K^+ libertado das reacções que dão origem à caulinite tem que acabar por produzir algum efeito uma vez que a composição química da caulinite é muito simples, não podendo aquele catião ser albergado na sua estrutura.

Do estudo das inclusões fluídas em amostras de quartzo dos veios, resultaram evidências que apontam as inclusões como contemporâneas da formação da caulinite. Esse estudo permitiu limitar um certo número de parâmetros essenciais ao levantamento da ambiguidade acerca do processo que esteve na origem da caulinitização.

Os resultados puseram em evidência que a caulínização tem, pelo menos em parte, origem hidrotermal, com desenvolvimento máximo a cerca de 220°C, sob baixa pressão, num meio pouco salino.

O facto de se ter demonstrado a existência de um processo de caulínização hidrotermal não exclui uma contribuição supergénica para a caulínização do depósito.

A alteração deutérica, pela intensa fracturação que exige e pela instabilidade dos minerais que desenvolve, constitui o factor indispensável e promotor do desenvolvimento de uma caulínização supergénica que se sobrepõe posteriormente.

O fenómeno de caulínização prosseguiu assim, de uma maneira mais ou menos contínua, reactivado em condições supergénicas favoráveis, muito provavelmente em dois períodos geológicos distintos - Jurássico superior e início do Terciário, quando os regimes climáticos reinantes favoreceram a meteorização pronunciada na região noroeste de Portugal, tal como noutras regiões da parte oeste e central da Europa.

A caulinite originada por um ou por outro processo tem características diferentes. As evidências de campo, associadas aos dados obtidos por análise difractométrica, química e microtermométrica, tinham já evidenciado que na fracção argilosa de ambiente hidrotermal a caulinite tem, por norma, cristalinidade mais elevada e, principalmente revela-se uma maior pureza mineralógica e química, obtendo-se fracções contendo apenas caulinite ou então caulinite + ilite. A caulinite mais desordenada, quase sempre associada à haloisite (em proporções variáveis) ou a outros contaminantes, ou a própria haloisite em exclusivo, parecem relacionar-se com fenómenos supergénicos. Estudos termodinâmicos demonstram também esta tendência.

BIBLIOGRAFIA

- AGUADO, Beatriz Valle; *Geologia Estructural de la Zona de Cizalla Porto-Tomar en la región de Oliveira de Azemeis - Serra de Arada (Norte de Portugal)* - Tesis Doctoral; Universidad de Salamanca; 1992.
- ANDRADE, A.I.A.; "Aspectos práticos da determinação quantitativa de elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios x", na *Geociências - Revista da Universidade de Aveiro*, vol. 5, fasc. 2, p. 91 - 118; Aveiro; 1990.
- ANTON, Octavian e Rouxhet, Paul G.; "Note on the Intercalation of kaolinite, dickite and halosite by Dimethyl-Sulfoxide" - *Clays and Clay Minerals*, vol. 25, p. 259-263; Pergamon Press; Great Britany; 1977.
- APONTAMENTOS do I Seminário sobre microtermometria de inclusiones fluidas y sus aplicaciones a la investigacion minera; Fundación Gomes - Pardo, con la colaboración del Departamento de Ingeniería Geológica de la Universidad Politécnica de Madrid; 1993.
- BARBOSA, Bernardo Pereira; "Origem e idade dos caulinos portugueses em granitos" - *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, vol. 24, p. 101-105; Lisboa; 1988.
- BOBOS, I., Gomes, C. S. F.; "Deuterium activity in the kaolin deposit of São Vicente de Pereira (Portugal): a discussion based on reaction rates among minerals and H^+ metassomatism", in *Advances in Clay Minerals - Proceedings of the Spanish - Italian Meeting on Clay Minerals*; Universidad de Granada, España; 1996.
- BOBOS, I., Gomes, C., Velho, J., Miranda, A.; "Greisenisation indices in the kaolin deposit of São Vicente de Pereira (Portugal)", in *Advances in Clay Minerals - Proceedings of the Spanish - Italian Meeting on Clay Minerals*; Universidad de Granada, España; 1996.
- BOIRON, M. C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Yardley, B. W. D., Noronha, F., Miller, M.F.; "P-T-X conditions of late hercynian fluid penetration and the origin of granite - hosted gold quartz veins in northwestern Iberia: a multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry", in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, nº 1, p. 43 - 57; Pergamon Press; U.S.A.; 1996.
-

- BRINDLEY, G.W., Brown, G.; Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification; Mineralogical Society; London; 1980.
- BUCHER, K. e Frey, M.; Petrogenesis of metamorphic rocks, 6th Edition; Springer - Verlag; London; 1994.
- CARVALHO, C. e al.; "Implicações geodinâmicas da interacção entre as zonas de cisalhamento de Porto/Tomar e Tomar/Badajoz/Córdoba" - Resumos alargados do IV Congresso Nacional de Geologia; Universidade do Porto - Faculdade de Ciências, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Memória nº 4, p. 231-235; Porto; 1995.
- CHAMLEY, Hervé; Clay sedimentology; Springer - Verlag; Berlim - Germany; 1989.
- CHAMINÉ, H.I., Ribeiro, A., Pereira, E.; "Cartografia geológica e estratigráfica da faixa precâmblica do sector Espinho - Albergaria-a-Velha (Zona de Ossa Morena)" - Resumos Alargados do IV Congresso Nacional de Geologia; Universidade do Porto - Faculdade de Ciências, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Memória nº 4, p. 329-333; Porto; 1995.
- CHAROY, B. e Weisbrod, A.; "Caractéristiques de la phase fluide associée à la genèse des gisements d'étain d'Abbaretz et de La Villeder (Bretagne Meridionale)", Separata de "Mineral. deposita", 10, p. 89-99; Springer-Verlag; Berlim; 1975.
- CHAROY, Bernard; "Ploemeur kaolin deposit (Brittany): an example of hydrothermal alteration", Separata de "Petrologie", t. I, nº 4, p. 253 - 266; Nancy, France; 1975.
- CHAROY, Bernard; Définition et importance des phénomènes deutériques et des fluides associés dans le granite - Conséquences métallogéniques; Sciences de la Terre, Série "Mémoires", nº 37; Fondation Scientifique de la Géologie e de ses applications; Nancy - France; 1979.
- CHURCHMAN, G.J., Whitton, J.S., Claridge, G.G.C.; "Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite", in Clays and Clay Minerals, vol.32, nº4, p. 241-248; Pergamon Press; Great Britain; 1984.
- CONSTANZO, P.M. e Giese, R.F.Jr.; "Ordered halloysite:dimethylsulfoxide intercalate" - Clays and Clay Minerals, vol.34, nº1, p. 101-105; Pergamon Press; Great Britain; 1986.
-

- COSTA, Joaquim Botelho da; Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico, 6ª Edição; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa; 1985.
- DANA, James D., Hurlbut, Cornelius S.; Manual de mineralogia, vol. 2; Livros Técnicos e Científicos S.A.; Rio de Janeiro - Brazil; 1976.
- DEER, W.A., Howie, R.A., Zussman, J.; Rock Forming Minerals, vol.1, 3 e 4; Longman; London; 1971.
- DEER, W.A., Howie, R.A., Zussman, J.; Minerais Constituintes das Rochas - uma introdução; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa; 1981.
- DOMINGUES, Fernanda da Conceição; Determinação do Cobre por Espectrofotometria de Absorção Atômica - Relatório com vista à apresentação de provas de Capacidade Científica e Aptidão Pedagógica; Universidade da Beira Interior; Covilhã; 1989.
- ESTEVES, Valdemar Inocêncio; Espectrofotometria de Absorção Atômica - Lição elaborada no âmbito das provas de Capacidade Científica e Aptidão Pedagógica; Universidade dos Açores; Ponta Delgada; 1986.
- FERNANDEZ, Andres Cuesta; Petrologia granítica del pluton de Caldas de Reyes (Pontevedra, España) - estructura, mineralogia, geoquímica y petrogenesis (Tesis Doctoral); Ediciós Do Castro, Série Nova Terra, nº 5; Madrid; 1991.
- GOMES, Celso de S. F., Almeida, M. Margarida T.S.; "Diferenciação de haloisite em misturas com caulinite: intercalação de hidrazina e difracção de raios-x" - Revista da Sociedade Portuguesa da Cerâmica e do Vidro, vol. 2, nº1, p.31-34; 1983.
- GOMES, Celso de S.F.; Argilas, Matéria Prima Cerâmica; Universidade de Aveiro; 1983.
- GOMES, Celso de S.F., Serrano, L.M.Pinheiro, e Almeida, M.Tavares; Kaolin deposits of Portugal; Universidade de Aveiro; Aveiro; 1984.
- GOMES, Celso de S. F.; Argilas - o que são e para que servem; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa; 1988.
- GOMES, Celso de S.F.; "X - ray diffraction and infrared absorption crystallinity indices in kaolinites. Their significance, capacities and limitations", na Geociências - Revista da Universidade de Aveiro, vol. 4, fasc. 1, p. 45-50; Aveiro; 1989.
- GOMES, Celso de S.F.; Minerais Industriais - Matérias Primas Cerâmicas; Instituto Nacional de Investigação Científica; Aveiro; 1990.
-

- GOMES, C. S.F., Velho, J. A. G. L., Delgado, H. M. S.; "Kaolin deposits of Portugal", na *Geociências - Revista da Universidade de Aveiro*, vol. 5, fasc. 2, p. 75 - 90; Aveiro; 1990.
- GOMES, Celso de S. F.; "Relação entre a capacidade de intercalação de caulinites e defeitos estruturais", no *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, nº 23; 1992.
- GONÇALVES, M^a de Lurdes Sadler Simões; *Métodos Instrumentais para a análise de soluções - análise quantitativa*; Fundação Calouste Gulbenkian; ; Lisboa; 1983.
- INVERNO, C. e Ribeiro, M.L.; "Fracturação e cortejo filoneano nas minas da Argemela (Fundão)" - *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, tomo 66, p. 185-193; Lisboa; 1980.
- JOBIN Yvon Emission Spectroscopy Department; *User Manual of the ICP Emission Spectrometer JY 70 Plus*; London; 1989.
- KLEIN, C.; Hurlbut, S. Jr.; *Manual of mineralogy (after James D. Dana)*; Jonh Wiley & Sons; Republic of Singapore; 1985.
- KRAUSKOPF, Konrad B. e Bird, Dennis K.; *Introduction to Geochemistry*, third edition; Mc Graw Hill International Editions; New-York; 1995.
- LAPA, A.J.R.; "O caulino da Telheira (Vila Nova de Gaia)" - Separata do vol. XIX, fasc. 1-2, de "Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro"; Porto; 1969.
- METROHM; *Application Bulletin nº 82/1 - Determination of fluoride with the ion selective electrode*; 1994.
- NEIVA, Ana M.R.; "Greisenization of a muscovite-biotite granite of northern Portugal" - Separata de "Chemical Geology"; Elsevier Scientific Publishing Company; Amsterdam - Netherlands; 1969.
- NEIVA, J.M.C. e Castro, T.L.; "O granito de S. Gens e o jazigo de caulino da Senhora da Hora (Porto)", em *Memórias e Notícias - Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico do Centro de Estudos Geológicos da Universidade de Coimbra*, nº 28, p. 46-66; Edições Marânus; Coimbra; 1950.
- NEIVA, J.M.C., Rodrigues, Ana M., e Godinho, M.M.; "Meteorização do granito em clima temperado quente - alteração do granito de Pisões (Montalegre)"- Separata de "Memórias e Notícias", nº 60, 1965; Coimbra-Editora Lda.; Coimbra; 1965.
-

- NEVES, J.M.C., e Gaspar, O.C.; “Estudo mineralógico dos caulinos da Senhora da Hora (Porto)” - Separata dos fasc. 3 - 4, do vol. XIII de “Estudos , Notas e Trabalhos” do Serviço de Fomento Mineiro; Edições Marânus; Porto; 1959.
- NORONHA, Fernando; Étude des inclusions fluides dans le quartz des filons du gisement de tungstène de Borralha (Nord du Portugal); Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências do Porto, nº 85, 4ª Série; Porto; 1974.
- PEREIRA, Judite dos Santos; Formações portuguesas com halosite, caulinite ou montmorilonite - Dissertação para Doutoramento em Ciências Geológicas, apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto; Tipografia Alcobacense, Ltd.; Alcobaca; 1944.
- PINTO, M.C.S., Andrade, A.A.S.; “Geocronologia dos granitóides da Zona de Ossa Morena (Mação Hespérico) no contexto do Arco Ibero - Armoricano”, na Geociências - Revista da Universidade de Aveiro, vol. 2, fasc. 1 - 2, p. 95 - 103; Aveiro; 1987.
- PIRAJNO, Franco; Hydrothermal mineral deposits; Springer - Verlag; Berlim - Germany; 1992.
- RIBEIRO,A., Pereira, E., e Severo, L.; “Análise da deformação da zona de cisalhamento Porto-Tomar na transversal de Oliveira de Azeméis” - Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, tomo 66. p. 3-9; Lisboa; 1980.
- RIBEIRO,A., Pereira,E., Chaminé, H.I., e Rodrigues, J.; “Tectónica do megadomínio de cisalhamento entre a Zona de Ossa Morena e a Zona Centro Ibérica na região de Porto-Lousã” - Resumos Alargados do IV Congresso Nacional de Geologia; Universidade do Porto - Faculdade de Ciências, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Memória nº 4, p. 299-303; Porto; 1995.
- RIOS, J.M.; Geologia de España, tomo I - Libro Jubilar; Instituto Geológico e Minero de España; Madrid; 1983.
- SAMPAIO, Armando Cabral de ; “Os caulinos da Senhora da Hora” - Separata do vol. 6, nº 3, do “Boletim de Minas”; Publicações da Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, p. 2-7; Lisboa; 1969.
-

- SANTOS, Pêrsio de Souza; Ciência e tecnologia de argilas, 2ª Edição; Editora Edgard Blucher Ltda.; São Paulo - Brazil; 1992.
- SHEPHERD, T. J., Rankin, A. H., Alderton, D.H.M.; A practical guide to fluid inclusions studies; Blackie & Son Ltd.; Glasgow; 1985.
- TCHOUBAR, C., Plançon, A., Brahim, J.B., Clinard, C., Sow, C.; "Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées", Bull. Minéral, p. 477-491; France; 1982.
- THOMPSON, J. G. e Cuff, C.; "Crystal structure of kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate", in Clays and Clay Minerals, vol. 33, nº 6, p. 490 - 500; Pergamon Press; Great Britain; 1985.
- VELDE, B.; Introduction to clay minerals; Chapman & Hall; London; 1992.
- VELHO, José António G. Lopes, Gomes, Celso S.F.; "Potencialidades dos caulinos portugueses para a indústria do papel", na Geociências - Revista da Universidade de Aveiro, vol. 4, fasc. 1, p. 119-134; Aveiro; 1989.
- VELHO, José António G. Lopes; Caracterização, beneficiação e avaliação de caulinos portugueses para a indústria do papel - Tese de Doutoramento apresentada à Universidade de Aveiro ; 1993.
- WILSON, M.J.; A handbook of determinative methods in clay mineralogy; Blackie & Son Limited; London; 1987.
- WORRALL, W.E.; Clays - their nature, origin and general properties; MacLaren and Sons; London; 1968.
-